



Universidad Carlos III de Madrid  
Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales  
Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química

#### PROYECTO FIN DE GRADO

## **Preparación y caracterización de membranas híbridas de polisulfona con nanohilos de $\text{TiO}_2$ para su aplicación en pilas de combustible poliméricas**

**Autora:** Sara Lara Benito

**Tutora:** Dra. D<sup>a</sup>. Belén Levenfeld Laredo

Leganés, Junio 2016



## **Agradecimientos**

*En primer lugar quiero darle las gracias a mi tutora, Belén Levenfeld. Desde el primer momento confiaste en mí buscando este proyecto, y durante todos estos meses he contado con tu ayuda y orientación, así como tus mensajes de calma en momentos de crisis. Ha sido un verdadero placer ser tu alumna y poder trabajar contigo después. Quisiera agradecerte también a ti Alejandro, tu amabilidad y disposición a resolver cualquier duda que se me planteaba, junto con tus anécdotas y experimentos.*

*A Ana porque aunque te fuiste demasiado pronto, has sido imprescindible en este trabajo. Gracias por tu atención, todo lo que me enseñaste en ese tiempo, y los consejos que me has dado después.*

*A Carmen porque además de enseñarme el mundo de los nanohilos me has echado una mano siempre que lo he necesitado, ya fueran membranas, gráficas o incluso chocolate cuando se me pasaba la hora de comer. Pero sobre todo, gracias por los buenos ratos que hemos pasado y las historias que me contabas mientras preparábamos o ensayábamos muestras. Sin duda has hecho que este trabajo sea mucho más divertido.*

*Al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, porque habéis sido muchos los que habéis puesto vuestro granito de arena con consejos e ideas para resolver los problemas que iban surgiendo.*

*A mis amigos, tanto los que estáis aquí como los que vivís un poquito más lejos. Gracias por todos los buenos ratos y por vuestra paciencia escuchando historias de nanohilos.*

*Finalmente, a mi familia y a mis padres por todo vuestro apoyo y cariño durante tantos buenos y malos momentos, por todos ellos hemos llegado hasta aquí. Gracias por vuestra comprensión en las desesperaciones y largas horas en el laboratorio, y por tus preguntas mamá de: ¿cómo ha ido la polisulfona hoy? Porque este trabajo lo hemos vivido juntos.*

**A todos vosotros, ¡muchas gracias!**

*“Creo que un día el agua será un carburante, que el hidrógeno y el oxígeno que la constituyen, utilizados solos o conjuntamente, proporcionarán una fuente inagotable de energía y de luz, con una intensidad que el carbón no puede [...]. El agua será el carbón del futuro”*

**Julio Verne**, *“La isla misteriosa”* (1874)

# Índice general

<b>I.</b>	<b>INDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>7</b>
<b>II.</b>	<b>INDICE DE TABLAS.....</b>	<b>8</b>
<b>1.</b>	<b>RESUMEN .....</b>	<b>9</b>
<b>2.</b>	<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>11</b>
2.1.	Pila de combustible .....	11
2.1.1.	Curva de polarización .....	15
2.2.	Clasificación .....	16
2.2.1.	PEMFC.....	16
2.3.	Componentes .....	17
2.3.1.	Electrodos.....	17
2.3.2.	Capa de difusión de gases .....	17
2.3.3.	Placas bipolares .....	18
2.3.4.	Membrana .....	19
2.4.	Membranas para pilas de combustible (estado del arte) .....	20
2.4.1.	Polisulfona sulfonada .....	21
2.4.2.	Mecanismos de transporte.....	23
2.5.	Membranas híbridas.....	24
2.5.1.	Nanohilos de óxido de titanio (b) .....	24
<b>3.</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>26</b>
3.1.	Planificación del proyecto .....	26
<b>4.</b>	<b>TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>29</b>
4.1.	Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de Líquidos .....	29
4.2.	Difracción de Rayos X (DRX).....	29
4.3.	Microscopía Electrónica de Barrido .....	29
4.4.	Análisis Termogravimétrico .....	29
4.5.	Propiedades mecánicas .....	30
4.6.	Espectroscopía de Impedancia Compleja .....	31
4.7.	Curvas de polarización en monocelda.....	33
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>34</b>
5.1.	Polisulfona sulfonada .....	34
5.1.1.	Materiales.....	34
5.1.2.	Reacción de sulfonación .....	34
5.1.3.	Preparación de las membranas .....	35
5.1.4.	Propiedades mecánicas .....	35
5.1.5.	Espectroscopía de Impedancia Compleja .....	38
5.1.6.	Curvas de polarización en monocelda .....	43
5.2.	Nanohilos de TiO <sub>2</sub> (b).....	45
5.2.1.	Materiales.....	45
5.2.2.	Síntesis de nanohilos de TiO <sub>2</sub> (b) .....	45
5.2.3.	Preparación de las membranas .....	46

5.2.4.	Microscopía Electrónica de Barrido .....	46
5.2.5.	Difracción de rayos X (DRX) .....	49
5.2.6.	Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	50
5.2.7.	Propiedades mecánicas .....	51
5.2.8.	Espectroscopía de Impedancia Compleja .....	54
5.2.9.	Curvas de polarización .....	60
<b>6.</b>	<b>PRESUPUESTO.....</b>	<b>63</b>
<b>7.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>65</b>
<b>8.</b>	<b>LÍNEAS FUTURAS.....</b>	<b>66</b>
<b>9.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>67</b>
<b>10.</b>	<b>ANEXO.....</b>	<b>71</b>
<b>10.1.</b>	<b>Curvas <math>\sigma - \epsilon</math> obtenidas para todas las probetas .....</b>	<b>71</b>
a)	PSU .....	71
b)	sPSU .....	72
c)	sPSU + 2% TiO <sub>2</sub> (b) .....	73
d)	sPSU + 5% TiO <sub>2</sub> (b) .....	74
e)	sPSU + 10% TiO <sub>2</sub> (b) .....	75
<b>10.2.</b>	<b>Valores de conductividad.....</b>	<b>76</b>
a)	Concentración .....	76
b)	Temperatura.....	76

## I. INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Fuentes de energía en España en el último año .....	11
Figura 2.2: Aplicaciones de las pilas de combustible .....	11
Figura 2.3: Sistema convencional de generación de energía eléctrica .....	12
Figura 2.4: Generación de energía eléctrica de una pila de combustible .....	12
Figura 2.5: Esquema de funcionamiento pila de combustible PEMFC .....	13
Figura 2.6: Curva de polarización .....	15
Figura 2.7: Partes de una pila de combustible .....	17
Figura 2.8: Disposición de los canales de flujo en forma de (a) serpentín, (b) paralelo, (c) paralelo-serpentín, (d) discontinuo y (e) espiral [12] .....	18
Figura 2.9: Estructura química del Nafion .....	19
Figura 2.10: Estructura química del polibencimidazol .....	20
Figura 2.11: Estructura de un polímero de injerto .....	20
Figura 2.12: Estructura química de los tres tipos de polisulfona .....	21
Figura 2.13: Estructura del grupo difenil sulfona .....	22
Figura 2.14: Mecanismo de Grotthuss .....	23
Figura 2.15: Mecanismo vehicular .....	23
Figura 2.16: Fases del $\text{TiO}_2$ .....	25
Figura 3.1: Resumen de tareas a realizar .....	26
Figura 3.2: Cronograma de las tareas resumen .....	26
Figura 3.3: Desglose de las tareas y diagrama de Gantt del proyecto (1) .....	27
Figura 3.4: Desglose de las tareas y diagrama de Gantt del proyecto (2) .....	27
Figura 4.1: Respuesta sinusoidal ante la tensión en función del comportamiento del material [43] .....	30
Figura 4.2: Probeta colocada en el DMTA .....	30
Figura 4.3: Imagen de la celda utilizada para las medidas de conductividad .....	31
Figura 4.4: Membrana embebida entre los compartimentos .....	32
Figura 4.5: Monocelda y equipo utilizados en las curvas de polarización .....	33
Figura 5.1: Reacción de sulfonación .....	34
Figura 5.2: Matraz con la disolución durante la reacción de sulfonación .....	34
Figura 5.3: Membrana de sPSU obtenida .....	35
Figura 5.4: Curvas de $\sigma - \epsilon$ para a) PSU y b) sPSU .....	35
Figura 5.5: Ejemplo de curva tensión-deformación .....	36
Figura 5.6: Curva $\sigma - \epsilon$ de PSU y sPSU .....	37
Figura 5.7: Diagrama de Nyquist para la sPSU con $[\text{HCl}] = 10^{-3} \text{ M}$ .....	38
Figura 5.8: Evolución del diagrama de Nyquist al variar la concentración del electrolito para la sPSU .....	39
Figura 5.9: Circuito eléctrico ajustado a los resultados de la sPSU con $[\text{HCl}] = 10^{-3} \text{ M}$ .....	39
Figura 5.10: Evolución de a) la admitancia con la frecuencia y b) la conductividad con la concentración del electrolito para la sPSU .....	41
Figura 5.11: Evolución de los diagramas de a) Nyquist y b) Bode al variar la temperatura .....	42
Figura 5.12: Dependencia de la conductividad con la temperatura para la sPSU .....	42
Figura 5.13: Curvas de polarización y densidad de potencia obtenidas para la sPSU a diferentes temperaturas .....	43
Figura 5.14: Autoclave de teflón empleado en la síntesis hidrotermal .....	45
Figura 5.15: Suspensión de sPSU y nanohilos de $\text{TiO}_2$ (b) en el baño de ultrasonidos .....	46
Figura 5.16: Micrografías de $\text{TiO}_2$ (b) .....	46
Figura 5.17: Micrografía del corte transversal de la membrana de sPSU con 2% de $\text{TiO}_2$ (b) .....	47
Figura 5.18: Micrografías de la cara a) superior e b) inferior de la membrana de sPSU con 2% de $\text{TiO}_2$ (b) .....	48
Figura 5.19: Micrografías del corte transversal de las membranas preparadas con un a) 5% y b) 10% de $\text{TiO}_2$ (b) .....	48
Figura 5.20: Difractograma de los nanohilos de $\text{TiO}_2$ (b) .....	49
Figura 5.21: Difractogramas correspondientes a los nanohilos preparados (a) sin realizar ningún tratamiento térmico, (b) tras 2h a $500^\circ\text{C}$ y (c) en fase anatasa. ....	49
Figura 5.22: Termogramas de TGA obtenidos para el $\text{TiO}_2$ (b) y todas las membranas preparadas .....	50
Figura 5.23: Gráficas $\sigma - \epsilon$ de sPSU con a) 2% $\text{TiO}_2$ y b) 5% $\text{TiO}_2$ .....	51

Figura 5.24: Gráfica $\sigma - \epsilon$ de sPSU y todas las cargas añadidas .....	52
Figura 5.25: Resistencia a tracción y deformación a rotura para todas las membranas .....	53
Figura 5.26: Evolución de los diagramas de a) Nyquist y b) Bode con la concentración para la sPSU + 2% $\text{TiO}_2$ (b).....	54
Figura 5.27: Evolución de los diagramas de a) Nyquist y b) Bode con la temperatura para la sPSU + 2% $\text{TiO}_2$ (b).....	54
Figura 5.28: Evolución de los diagramas de a) Nyquist y b) Bode con la concentración para la sPSU + 5% $\text{TiO}_2$ (b).....	55
Figura 5.29: Evolución de los diagramas de a) Nyquist y b) Bode con la temperatura para la sPSU + 5% $\text{TiO}_2$ (b).....	55
Figura 5.30: Evolución de los diagramas de a) Nyquist y b) Bode con la concentración para la sPSU + 10% $\text{TiO}_2$ (b).....	56
Figura 5.31: Evolución de los diagramas de a) Nyquist y b) Bode con la temperatura para la sPSU + 10% $\text{TiO}_2$ (b).....	56
Figura 5.32: Variación de la conductividad con la concentración del electrolito para todas las membranas .....	57
Figura 5.33: Variación de la conductividad con el porcentaje de carga para $[\text{HCl}] = 0.1 \text{ M}$ .....	57
Figura 5.34: Variación de la conductividad con la temperatura para todas las membranas.....	58
Figura 5.35: Curvas $\ln \sigma - 1000/T$ para todas las membranas.....	59
Figura 5.36: Curvas de polarización y densidad de potencia obtenidas a diferentes temperaturas para la membrana de sPSU + 10% de $\text{TiO}_2$ (b) .....	60
Figura 5.37: Curvas de a) polarización y b) densidad de potencia para las membranas de sPSU y sPSU con 10% de $\text{TiO}_2$ (b) a 50 y 85 °C.....	61

## II. INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Valores del potencial teórico para diferentes presiones y temperaturas .....	14
Tabla 2.2: Clasificación de las pilas de combustible en función del electrolito.....	16
Tabla 2.3: Propiedades de los tres tipos de polisulfona.....	22
Tabla 5.1: Valores obtenidos para PSU y sPSU .....	37
Tabla 5.2: Valores obtenidos para el ajuste del circuito eléctrico .....	39
Tabla 5.3: Resumen de propiedades mecánicas para las membranas preparadas a partir de sPSU .....	51
Tabla 5.4: Energías de activación para todas las membranas .....	60
Tabla 5.5: Valores de densidad de corriente y voltaje a la densidad de potencia máxima a 85°C .....	62
Tabla 6.1: Presupuesto del proyecto .....	63



## 1. RESUMEN

En este Trabajo Fin de Grado se han investigado nuevas membranas alternativas al Nafion para su uso en pilas de combustible de membrana polimérica.

En primer lugar se escogió como polímero base la polisulfona Udel gracias a sus buenas propiedades. La PSU fue modificada mediante la reacción de sulfonación necesaria para garantizar la conductividad protónica de la membrana. Una vez obtenida la polisulfona sulfonada se comprobó el grado de sulfonación mediante resonancia magnética nuclear de líquidos. Las propiedades mecánicas se midieron en un analizador dinamo mecánico, las propiedades eléctricas se obtuvieron mediante espectroscopía de impedancia compleja y se estudió su comportamiento en pila.

Con objeto de mejorar las propiedades de la polisulfona sulfonada se prepararon membranas híbridas órgano-inorgánicas. Como carga inorgánica se seleccionaron nanohilos de óxido de titanio (b) debido a sus buenas prestaciones incrementando la estabilidad mecánica y térmica del polímero base. Este compuesto se sintetizó en el laboratorio a partir de nanopartículas de óxido de titanio en fase anatasa mediante el método hidrotermal y se añadió posteriormente a la polisulfona para preparar membranas con distintos porcentajes de carga (2, 5 y 10%). La carga se caracterizó mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. También se obtuvieron micrografías de las membranas preparadas y se estudiaron sus propiedades mecánicas, eléctricas y el comportamiento en pila.

Experimentalmente se comprobó como la adición de carga mejoraba tanto la estabilidad térmica como la conductividad, de forma que a mayor porcentaje mejores propiedades. Sin embargo, se obtuvo una fragilización del material al añadir los nanohilos de óxido de titanio (b). La membrana con un contenido de carga del 10% se probó en una celda de combustible mostrando resultados de densidad de corriente y potencia inferiores a los obtenidos con el polímero base. Sin embargo, se aumentó considerablemente la durabilidad del polímero y por ello su rendimiento en servicio.

## **ABSTRACT**

In this work new membranes alternatives to Nafion have been investigated for their use in proton exchange membrane fuel cells.

Firstly, Udel polysulfone was chosen due to its good properties. The PSU was modified by a sulfonation reaction necessary to ensure proton conductivity in the membrane. Once the sulfonated polysulfone was obtained, the sulfonation degree was verified by liquid Nuclear Magnetic Resonance. Mechanical properties were measured in a dynamic mechanical analyzer, electrical properties were obtained by complex impedance spectroscopy and the performance of the membranes prepared was studied.

To improve the sulfonated polysulfone properties, organo-inorganic hybrid membranes were prepared. Titanium dioxide (b) nanowires were chosen as inorganic charge due to their good features improving mechanical and thermal stability of the polymer. This compound was synthesized by hydrothermal method employing titanium dioxide nanoparticles phase anatasa and after that was added to the polysulfone in order to prepare membranes with different amount of  $\text{TiO}_2$  nanowires (2, 5 and 10%).  $\text{TiO}_2$  (b) nanowires were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Also micrographs of the membranes were obtained and mechanical and electrical properties and polarization curves were studied.

Experimentally it was verified that the addition of  $\text{TiO}_2$  nanowires improved thermal stability and conductivity, as more nanowires were added the best properties were achieved. However, brittle behavior of the material was obtained in the hybrid membranes. The polarization curves of the membrane with the higher amount of  $\text{TiO}_2$  nanowires presented slightly lower performances than sulfonated polysulfone. Nevertheless, the durability of the polymer was enhanced and so on its performance.

## 2. INTRODUCCIÓN

### 2.1. Pila de combustible

En los últimos años, la mayor parte de la energía empleada en el mundo se ha obtenido a partir de combustibles fósiles: petróleo, carbón y gas natural. Su gran disponibilidad y bajo coste han favorecido su uso desde la Antigüedad. Sin embargo, estos recursos fósiles son limitados debido a los grandes periodos de tiempo necesarios para su formación. Pero sobre todo, la quema de esos combustibles supone la liberación de gases nocivos a la atmósfera que resultan tóxicos para el medio ambiente.

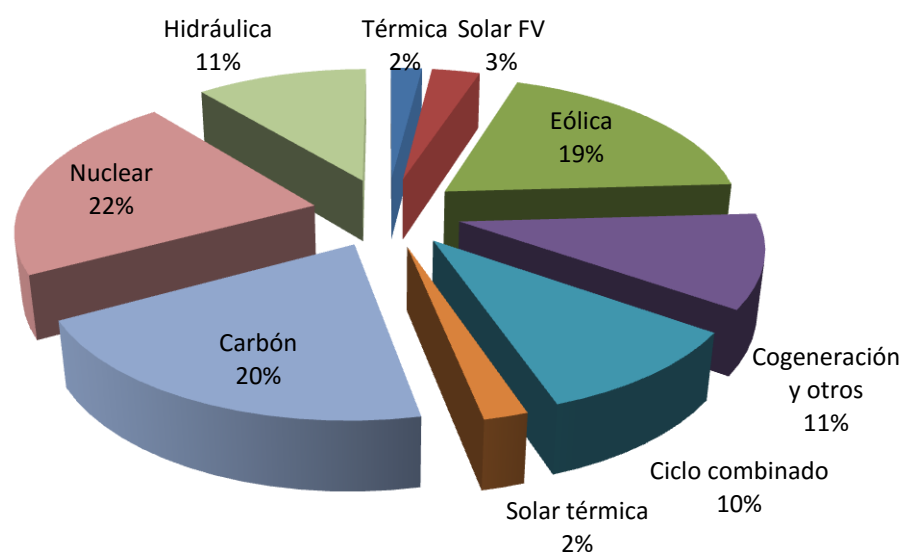


Figura 2.1: Fuentes de energía en España en el último año

Para evitar la dependencia en este tipo de combustibles, desde hace unos años se ha impulsado la búsqueda de energías renovables respetuosas con el medio. Una de las promesas en la producción de este tipo de energía son las pilas de combustible empleadas en diversas aplicaciones como: automóviles, motos y bicicletas, sistemas de generación de energía eléctrica, aviones, barcos, etc.



Figura 2.2: Aplicaciones de las pilas de combustible

Por definición, una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que produce energía eléctrica en corriente continua y calor a partir de energía química. Esta energía química se obtiene a partir de las reacciones de oxidación de un combustible y de reducción de un oxidante, las cuales se producen en lugares físicos distintos [1]. A diferencia de las baterías, las pilas de combustible no almacenan energía por ello necesitan una alimentación ininterrumpida para su funcionamiento.

El sistema convencional de generación de energía eléctrica queda reducido a un esquema mucho más sencillo como se observa en las figuras 2.3 y 2.4 ya que las pilas de combustible son capaces de producir directamente una corriente eléctrica aprovechable a partir de los procesos electroquímicos que en ellas ocurren.

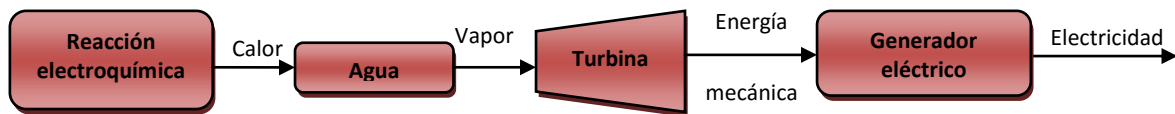


Figura 2.3: Sistema convencional de generación de energía eléctrica

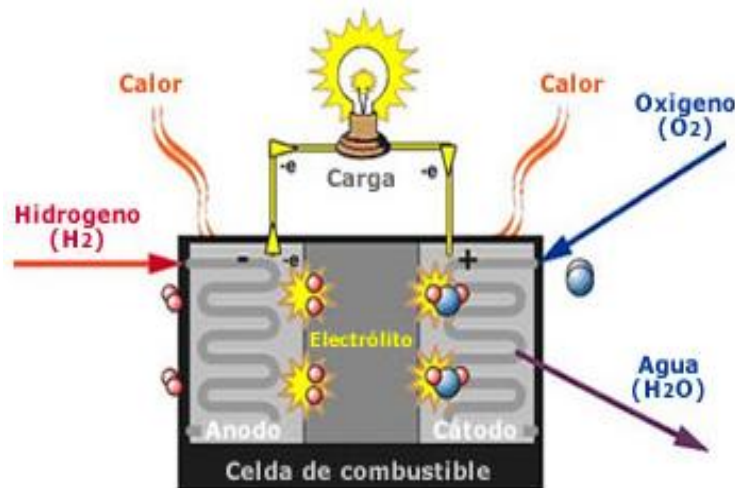


Figura 2.4: Generación de energía eléctrica de una pila de combustible

Una pila de combustible está formada por dos electrodos, ánodo y cátodo, en los que se producen las reacciones de oxidación y reducción respectivamente. Los electrodos se comunican por un electrolito que debe permitir el intercambio del ión móvil y bloquear el paso de los electrones, estos tres elementos forman lo que se denomina monocelda.

El funcionamiento básico de la pila se puede ver en la figura 2.5: el combustible (generalmente hidrógeno) se introduce por el ánodo oxidándose y dando lugar a un protón  $H^+$  y un electrón, el comburente (normalmente aire u oxígeno) se introduce por el cátodo. Los iones de hidrógeno deben atravesar el electrolito para llegar al cátodo y combinarse con el oxígeno formando una molécula de agua (reacción de reducción) y liberando calor, mientras que los electrones serán conducidos por un circuito externo dando lugar a una corriente eléctrica aprovechable antes de llegar al cátodo.

En principio, cualquier sustancia capaz de oxidarse químicamente y que pueda suministrarse de forma continua puede ser empleada como combustible. Igualmente, cualquier sustancia reducida suficientemente puede emplearse como oxidante en el cátodo. Sin embargo, la alta reactividad del hidrógeno en presencia de los catalizadores adecuados hace del hidrógeno el combustible elegido mayoritariamente. De la misma forma, el oxígeno por su facilidad de obtención y su bajo coste es el oxidante más empleado [2].

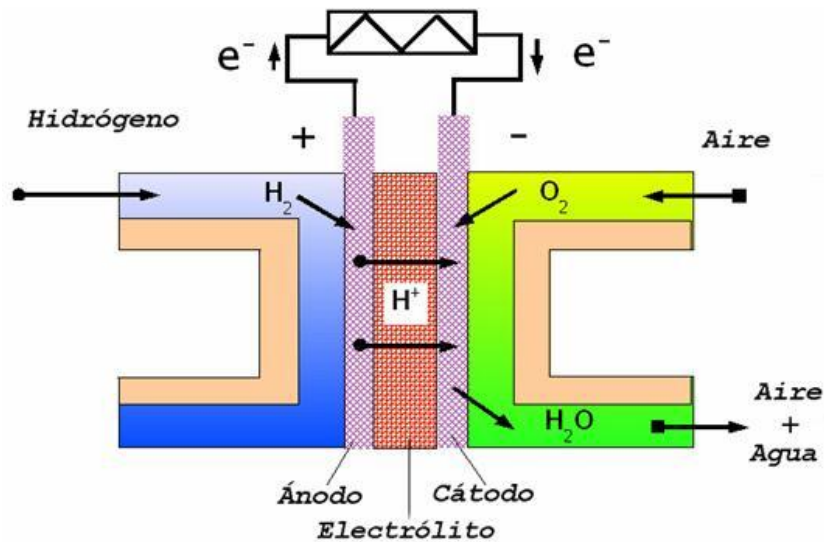
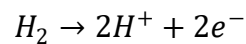


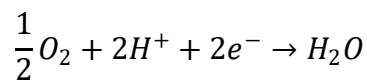
Figura 2.5: Esquema de funcionamiento pila de combustible PEMFC

Las reacciones que se producen en el interior de la pila son las siguientes [3]:

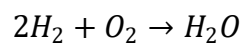
Reacción anódica, oxidación del  $H_2$ :



Reacción catódica, reducción del  $O_2$ :



Reacción global, exotérmica:



Normalmente, estas reacciones ocurren muy lentamente, por ello se suelen emplear catalizadores que son introducidos en los electrodos (porosos) y permiten acelerar la cinética de la reacción.

Una pila de combustible es capaz de entregar un determinado potencial teórico. Para obtenerlo se parte del trabajo eléctrico obtenido como [4]:

$$W_{el} = qE$$

Siendo  $q$  la carga y  $E$  su potencial. La carga total transferida a la reacción de la pila por mol de hidrógeno ( $H_2$ ),  $q$ , se puede calcular como:

$$q = nN_{avg} q_{el}$$

Siendo  $q_{el}$  la carga de un electrón,  $N_{avg}$  el número de moléculas por mol (Número de Avogadro) y  $n$  el número de electrones por molécula de  $H_2$  (2 electrones).

Dado que el producto de la carga de un electrón por el número de Avogadro se define como la constante de Faraday ( $F = 96.485 \text{ C/mol}\cdot e^-$ ), el trabajo eléctrico queda determinado por:

$$W_{el} = nFE$$

Además se sabe que la cantidad máxima de energía eléctrica generada en una pila de combustible corresponde a la energía libre de Gibbs de la reacción global:

$$W_{el} = -\Delta G$$

Por lo tanto:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} = 1.23 \text{ V}$$

En definitiva, a presión atmosférica y  $25^\circ\text{C}$  de temperatura, el potencial teórico de la pila es de 1.23V. Este potencial varía con la temperatura y la presión, en la tabla 2.1 se recogen valores para diferentes presiones y temperaturas [5]:

**Tabla 2.1: Valores del potencial teórico para diferentes presiones y temperaturas**

T ( $^\circ\text{C}$ )	Atm.	200kPa	300kPa
25	1.230	1.243	1.251
60	1.200	1.215	1.223
80	1.184	1.200	1.209

Considerando que toda la energía libre de Gibbs se puede convertir en energía eléctrica, la eficiencia máxima de una pila de combustible viene dada por:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 83\%$$

La energía aprovechable a la salida corresponde a la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) y la energía de entrada a la entalpía del hidrógeno ( $\Delta H$ ). En la práctica, el potencial real de la pila es menor, esto se asocia a diversas pérdidas de potencial producidas por:

- Cinética de las reacciones.
- Resistencias iónicas y eléctricas internas.
- Limitaciones en el transporte de los reactivos hasta el lugar de reacción (conocidas como limitaciones en el transporte de masa).
- Corrientes parásitas.
- *Crossover* de los reactivos.

Las principales pérdidas de potencial se analizan en las llamadas curvas de polarización.

### 2.1.1. Curva de polarización

La curva de polarización representa la relación entre el potencial real producido por una pila de combustible y la corriente que la atraviesa [6] a lo largo del tiempo. Un ejemplo de este tipo de gráficas se muestra en la figura 2.6.

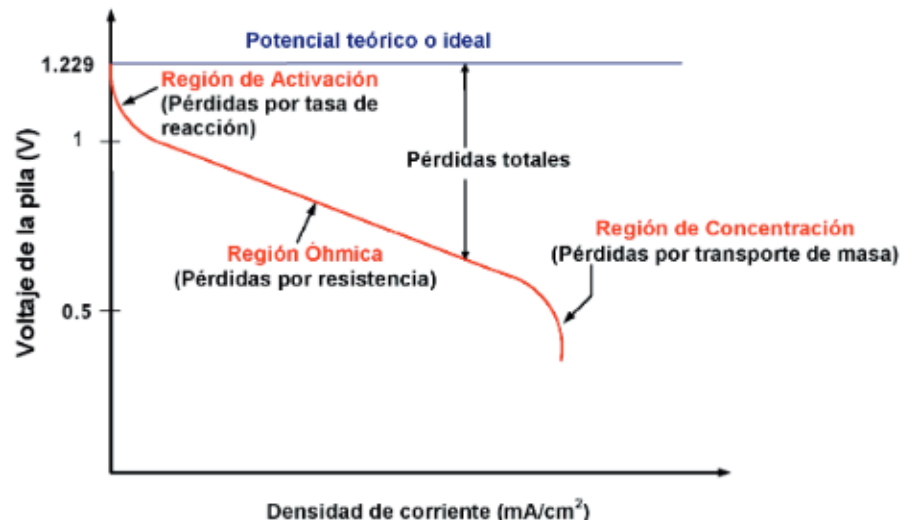


Figura 2.6: Curva de polarización

Estas curvas permiten caracterizar el funcionamiento de la pila y presentan tres regiones fundamentales relacionadas con 3 tipos de pérdidas de potencial [7]:

- **Pérdidas de polarización por activación:** Se producen a densidades de corriente bajas siendo la caída de potencial no lineal. Se debe a la baja velocidad de las reacciones producidas en la superficie del electrodo.
- **Pérdidas de polarización óhmicas:** Corresponden a la zona lineal del gráfico a densidades de corriente intermedias dónde la caída de potencial es proporcional a la intensidad. Representa la resistencia al paso de electrones a través de los electrodos junto con la resistencia al flujo de iones a través del electrolito.
- **Pérdidas de polarización por concentración:** Son el resultado del cambio en concentración de los reactivos que se produce en la superficie de los electrodos a medida que se consume el combustible. Se produce a altas densidades de corriente.

## 2.2. Clasificación

Las pilas de combustible pueden ser clasificadas en función del tipo de electrolito, la temperatura de operación o el tipo de ión transferido a través del electrolito. Normalmente la clasificación se realiza en función del tipo de electrolito empleado. Atendiendo a este criterio se encuentran los siguientes tipos: alcalina (AFC), membrana de intercambio protónico (PEMFC), combustión directa de metanol (DMFC), ácido fosfórico (PAFC), carbonatos fundidos (MCFC) y óxido sólido (SOFC) [8]. Los dos últimos se incluyen en pilas de combustible de alta temperatura mientras que los anteriores son considerados de baja temperatura. Todo esto, junto con sus principales características se incluye en la tabla 2.2

Tabla 2.2: Clasificación de las pilas de combustible en función del electrolito

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC	DMFC
<b>Electrolito</b>	Membrana de polímero sólido	Solución alcalina	Ácido fosfórico	Carbonatos fundidos	Óxido sólido	Membrana de polímero sólido
<b>Temperatura trabajo (°C)</b>	60 – 80	100 – 120	200 – 250	600 – 700	800 – 1000	50 - 120
<b>Combustible</b>	Hidrógeno	Hidrógeno	Hidrógeno Gas Natural	Gas Natural	Gas Natural	Metanol
<b>Ventajas</b>	Baja temperatura, arranque rápido, baja corrosión y mantenimiento	Mayor eficiencia, reacción catódica más rápida	Acepta H <sub>2</sub> con 1% de CO	Reformado interno, cogeneración	Reformado interno, cogeneración	No necesita reformador de combustible
<b>Aplicaciones</b>	Transporte, portátiles, residencial	Espaciales	Generación eléctrica distribuida, automoción	Generación eléctrica	Generación eléctrica	Portátiles

### 2.2.1. PEMFC

Este trabajo se va a centrar en el estudio de las pilas de membrana polimérica de intercambio protónico o PEMFC. Este tipo de pilas emplean como electrolito una membrana polimérica que debe mantenerse hidratada para garantizar una correcta conductividad protónica [9], esto limita su temperatura de trabajo por debajo de los 100°C. Sin embargo, esta temperatura de operación les confiere un arranque rápido. Para garantizar la correcta humidificación del electrolito, los gases introducidos en los electrodos presentan cierto grado de humedad que debe ser controlado. Otra de sus principales ventajas es la generación de una alta densidad de energía, siendo en comparación con el resto de tipos más compactas y ligeras. Finalmente, el uso de un electrolito sólido en vez de líquido minimiza en gran medida los problemas de corrosión facilitando su mantenimiento. Todo esto hace de este tipo de pilas las candidatas perfectas para su uso en aplicaciones del sector de la automoción [10].

Por otra parte, para su correcto funcionamiento necesitan hidrógeno de elevada pureza en el ánodo, cualquier otro combustible debe pasar por un proceso de reformado para transformarse en hidrógeno. Para prevenir el envenenamiento por monóxido de carbono cuando el combustible no es hidrógeno puro se emplea un catalizador (normalmente platino) y un elemento metálico, como rutenio [1].



## 2.3. Componentes

Las pérdidas que se producen en el interior de la pila hacen que el potencial medio que entrega una única celda sea aproximadamente 0.7 V [7]. Para incrementar este valor se suelen apilar varias monoceldas conectándolas en serie, a esto se lo conoce como *stack* [10]. Los componentes de cada monocelda (figura 2.7) son las placas bipolares (bloques de grafito), electrodos y electrolito (membrana polimérica en este caso). El conjunto de estos dos últimos se conoce como MEA o Membrane Electrode Assembly.

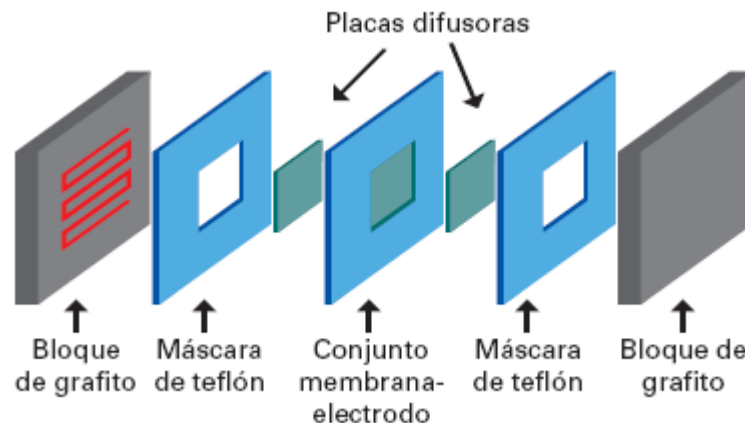


Figura 2.7: Partes de una pila de combustible

### 2.3.1. Electrodos

Los electrodos son en esencia una fina capa de catalizador depositada sobre un sustrato poroso y conductor (normalmente carbono) fijado sobre la membrana o la capa difusora de gases [11]. En la superficie catalítica es donde se produce la reacción ya que a ella pueden acceder los electrones, protones y los gases. El catalizador más empleado en ambos electrodos es el platino. Debido al elevado precio del mismo, varias líneas de investigación se están centrando en disminuir la cantidad de catalizador empleada. Para las capas con una cantidad de 0.15 mg de platino por  $\text{cm}^2$  el espesor se sitúa en 10  $\mu\text{m}$ .

### 2.3.2. Capa de difusión de gases

Esta es la capa comprendida entre las placas bipolares y la capa catalizadora. Se fabrica de un material poroso y conductor para asegurar la difusión de los reactivos en la MEA. Sin embargo, dado que esta capa está situada junto a los electrodos, los poros que estén en contacto con las partículas de catalizador deben ser de menor tamaño que estas últimas [5].

Entre sus funciones también se encuentra la evacuación del agua y los gases resultantes de las reacciones y recoger la corriente eléctrica poniendo en contacto el electrodo con la placa bipolar [11].

Se suele emplear para su fabricación una malla fabricada con fibras de carbono. La elección del material es importante para realizar una correcta evacuación del vapor de agua garantizando que la membrana se mantenga hidratada [2]. Para conseguir que los poros de la malla no se obstruyan con el agua se suelen impermeabilizar con Teflón.

### 2.3.3. Placas bipolares

La función principal de las placas bipolares es distribuir los gases reactivos entre la superficie de los electrodos, para ello cuentan con canales de flujo en su superficie diseñados con geometrías variables [11] que son un importante factor en la correcta alimentación de la pila. Además de esto permiten la conexión en serie de varias celdas conectando el ánodo de una celda al cátodo de la celda contigua y dan soporte a la pila. La canalización de la corriente producida en las reacciones también es realizada por estas placas de forma que los electrones producidos en el ánodo son conducidos hacia el exterior para entrar de nuevo en la celda por el cátodo [2]. También se encargan de eliminar el calor generado durante el funcionamiento de la pila haciendo pasar a su través un fluido refrigerante.

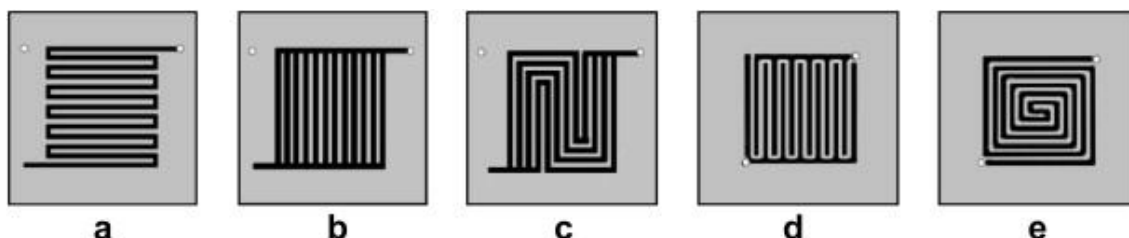


Figura 2.8: Disposición de los canales de flujo en forma de (a) serpentin, (b) paralelo, (c) paralelo-serpentin, (d) discontinuo y (e) espiral [12]

Para evitar la oxidación del combustible estas placas deben fabricarse con un material impermeable al gas garantizando que los reactivos no se mezclen. Todas estas características implican que el material escogido para su fabricación debe ser conductor, impermeable y estable química y mecánicamente sin comprometer su ligereza, por todo ello suelen emplearse grafito y algunos metales para su fabricación. Debe tenerse en cuenta que estos metales no se pueden corroer en el ambiente de la pila ya que supondría la aparición de una resistencia eléctrica y la entrada de iones metálicos en la membrana disminuyendo su conductividad iónica. Por ello, metales como el aluminio, acero o titanio se recubren con una capa inoxidable que permita la conducción eléctrica (grafito, polímeros conductores, metales nobles, etc. [5]).

#### 2.3.4. Membrana

Las principales características del electrolito sólido de las PEMFC mejor conocido como membrana son [13]:

- Alta conductividad protónica para soportar corrientes elevadas con mínimas pérdidas.
- Material aislante para impedir el paso de los electrones.
- Impermeable tanto al combustible como al oxígeno.
- Estabilidad química y mecánica en condiciones de funcionamiento.
- Buena absorción de agua.
- Bajo coste.

El espesor de la membrana varía entre 50 y 175  $\mu\text{m}$ . Desde mediados de los años 60 el material más comúnmente empleado como electrolito sólido ha sido el Nafion, desarrollado por Dupont en los programas espaciales de la Nasa y patentado en 1987 [2]. La estructura química del Nafion se puede observar en la figura 2.9.

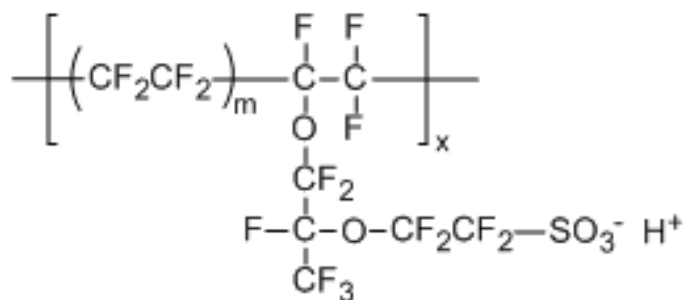


Figura 2.9: Estructura química del Nafion

Ésta se basa en una unidad mínima de repetición formada por una cadena principal de politetrafluoroetileno (PTFE) similar al teflón de naturaleza hidrofóbica que lo dota de excepcional estabilidad térmica y química. Las cadenas laterales se unen mediante enlaces éter y la presencia de grupos sulfónicos ( $\text{SO}_3^-$ ), de carácter hidrofílico, es responsable de la absorción de agua y por ello de la conductividad protónica. Estos grupos dan el nombre de ionómero a esta estructura [4].

Cuando la membrana se hidrata, los iones de hidrógeno se desplazan “saltando” entre grupos sulfónicos dentro de la membrana. Por eso es fundamental que el polímero se encuentre hidratado durante su funcionamiento. De esta forma un nivel alto de hidratación garantiza una buena conductividad protónica de la membrana, siempre que los niveles de humedad no inunden el cátodo, ralentizando la reacción de oxidación.

## 2.4. Membranas para pilas de combustible (estado del arte)

Como se ha mencionado anteriormente, la conductividad del electrolito sólido de las PEMFC se debe a los grupos sulfónicos presentes en las cadenas poliméricas. Esta conductividad sólo es posible si la membrana se hidrata alcanzando valores entre  $10^{-2}$  y  $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Las múltiples ventajas del Nafion lo han convertido en el material más empleado para la fabricación de estos electrolitos sólidos, sin embargo presenta notables inconvenientes entre los que destacan su baja conductividad y absorción de agua a elevadas temperaturas, baja eficiencia y problemas de *crossover* con el metanol en DMFC [14]. Todo ello ha impulsado la búsqueda de nuevos materiales para la fabricación de membranas, pudiendo distinguir entre cuatro grupos principales.

### a) Complejos ácido-base

Estos complejos se caracterizan por mantener la conductividad a altas temperaturas manteniendo sus niveles de hidratación. Generalmente, se obtienen a partir de la incorporación de un componente ácido en el polímero alcalino base para favorecer la conducción protónica [13]. Dentro de este grupo el polímero más estudiado es el polibencimidazol (PBI) cuya estructura se observa en la figura 2.10.

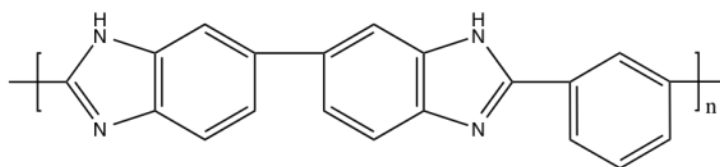


Figura 2.10: Estructura química del polibencimidazol

### a) Polímeros de injerto (membranas parcialmente sulfonadas)

Estos polímeros se basan en una cadena hidrocarbonada en la que se injertan cadenas de otro polímero que contiene grupos iónicos. Se tiene como resultado cadenas más largas y con alto grado de entrecruzamiento reduciendo el *crossover*.



Figura 2.11: Estructura de un polímero de injerto

### b) Elastómeros de termoplásticos sulfonados

Se basa en copolímeros de bloque como el EPDM (caucho de etileno-propileno-dieno) o el HSBS (estireno-butadieno hidrogenado-estireno). Sobre ellos se realiza una reacción de sulfonación de manera homogénea o heterogénea.

### c) Polímeros con anillos aromáticos en la cadena principal

Se trata de polímeros que contienen grupos benceno en su estructura siendo uno de los grupos más prometedores debido a su bajo coste, disponibilidad comercial, elevada absorción de agua en un intervalo amplio de temperaturas y facilidad para su reciclaje [15]. Este grupo de polímeros permite la adición de hidrocarburos aromáticos y unidades cargadas, modificando su estructura química e incrementando la conductividad. Normalmente, se enlaza un anión, comúnmente  $\text{SO}_3^-$ , a través de una reacción conocida como sulfonación mediante un agente sulfonante. Entre estos polímeros destacan: polisulfonas o polietersulfonas, poliéter éter cetonas, polibenzimidazoles, etc. Debido a sus buenas propiedades, se ha elegido este tipo de polímeros para la realización del trabajo.

#### 2.4.1. Polisulfona sulfonada

Entre los polímeros con anillos aromáticos en la cadena principal uno de los materiales más empleados es la polisulfona gracias a su estabilidad química, térmica y mecánica [16] despertando un gran interés en aplicaciones como sistemas de ultrafiltración de agua y separación de gases [17]. Las polisulfonas son polímeros termoplásticos amorfos caracterizados por la presencia de grupos éter y sulfona en su cadena principal. Además, son bases de Lewis solubles en ácidos como el ácido sulfúrico y disolventes polares como dimetilformamida (DMF) y dimetilacetamida (DMAc).

Dentro de la familia de las polisulfonas existen tres tipos: Udel (polisulfona, fue la primera en comercializarse), Radel (polifenilsulfona) y Victrex (polietersulfona).

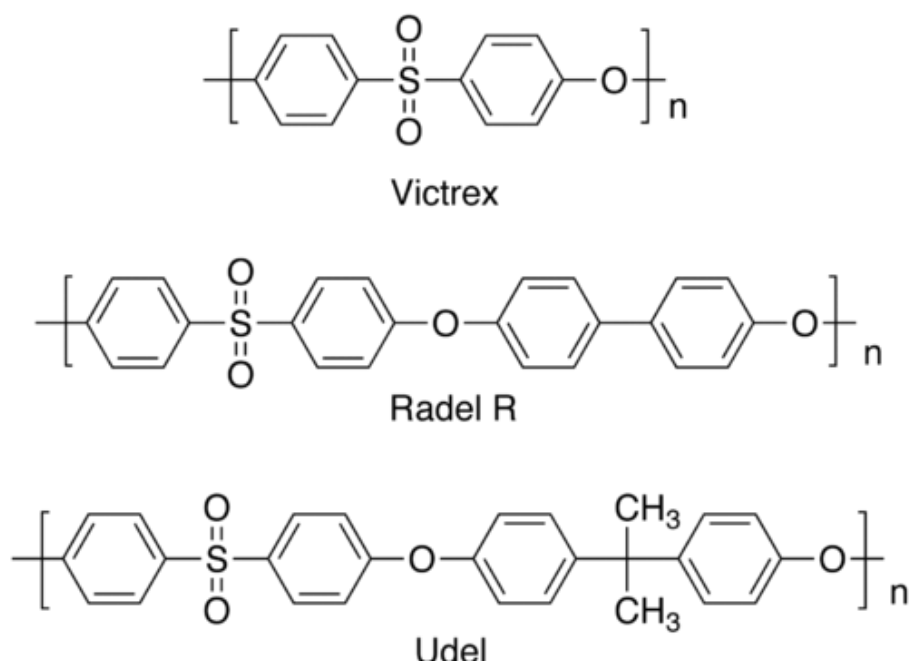


Figura 2.12: Estructura química de los tres tipos de polisulfona

Las principales propiedades de los tres tipos de polisulfona se adjuntan en la tabla 2.3 [18]:

Tabla 2.3: Propiedades de los tres tipos de polisulfona

Tipo	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>procesado</sub> (°C)	Absorción de agua(%)	σ <sub>max</sub> (MPa)	ε <sub>max</sub> (%)	E(GPa)
<b>Polisulfona, Udel</b>	190	329-399	0.3	60	50	2.51
<b>Polietersulfona, Victrex</b>	225	310-399	0.4	68.3	40	2.44
<b>Polifenilsulfona, Radel</b>	220	327-427	1.1	62.1-100.6	7	2.17

En este trabajo se ha empleado la polisulfona Udel para la preparación de las membranas debido a sus buenas propiedades. Al tener la temperatura de transición vítrea más baja de los tres tipos es la que presenta mayor facilidad para ser procesada.

La síntesis de la polisulfona Udel se lleva a cabo a partir de 2,2-bis (4-hidroxifenol) propano y 4,4'-diclorodifenilsulfona. Esto se realiza en presencia de un disolvente polar aprótico. La característica más importante de su estructura molecular es el grupo difenil sulfona, responsable de la estabilidad térmica, resistencia a la oxidación y rigidez incluso a altas temperaturas [19].

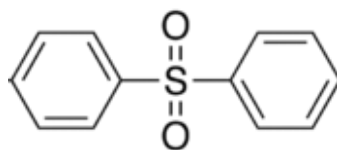


Figura 2.13: Estructura del grupo difenil sulfona

El grupo sulfónico es capaz de atraer electrones de los grupos benceno adyacentes haciéndolos deficientes de electrones. Esto provoca que se encuentre en un estado resistente a la oxidación. La elevada resistencia de los enlaces químicos es la responsable de la alta estabilidad térmica. El grupo difenil sulfona tiene un alto grado de resonancia gracias a los grupos aromáticos, que provocan la disipación de gran parte de la energía que pueda incidir en forma de calor o radiación ionizante. Además, esta resonancia hace que los átomos que constituyen los grupos sulfónicos se encuentren en una configuración espacial rígida. Sin embargo, siempre es necesaria cierta flexibilidad para mejorar la tenacidad del material, que se consigue gracias a los grupos éter que también contribuyen a la estabilidad térmica [20].

La característica principal que debe tener un polímero para poder ser empleado como electrolito en pilas de combustible es la conductividad protónica. La polisulfona posee comportamiento hidrofóbico [21], por ello se necesita realizar la llamada reacción de sulfonación para que se produzca la conductividad protónica. Esta reacción consistente en la adición de grupos sulfónicos hidrofílicos [22] a los anillos aromáticos que permiten captar protones H<sup>+</sup> que irán desplazándose a lo largo de las cadenas provocando así la conducción protónica. Esta reacción ya ha sido estudiada previamente en diversos trabajos [23], [24] y [25].

Para la realización de la reacción se emplean diversos agentes sulfonantes siendo el ácido clorosulfónico ( $\text{ClSO}_3\text{H}$ ) y el clorosulfonato de trimetilsilano (TMSCS) los más empleados. La utilización del  $\text{ClSO}_3\text{H}$  como agente sulfonante presenta varios inconvenientes como son la rápida precipitación sobre el disolvente empleado y la heterogeneidad de la reacción [20]. La sulfonación con TMSCS no presenta estos inconvenientes ya que se forma un éster en la reacción que es menos agresivo y es soluble en el disolvente utilizado [26].

### 2.4.2. Mecanismos de transporte

A la hora de evaluar membranas para su uso en pilas de combustible es fundamental el valor de la conductividad protónica. Las pérdidas resistivas son proporcionales a la resistencia iónica de la membrana y la alta conductividad es esencial para obtener densidades de corriente elevadas. El transporte protónico se lleva a cabo en con dos mecanismos fundamentales [27].

**1) Mecanismo de Grotthuss** (figura 2.14): Los protones saltan de un lugar iónico hidrolizado ( $-\text{SO}_3-\text{H}_3\text{O}^+$ ) a otro a través de la membrana. El protón ( $\text{H}^+$ ) resultante de la oxidación del hidrógeno se adhiere a una molécula de agua produciendo un ión  $\text{H}_3\text{O}^+$  en el cual se encontraba otro protón que salta a otra nueva molécula. Este mecanismo no tiene gran influencia en membranas de ácido sulfónico perfluorinados como el Nafion [28].

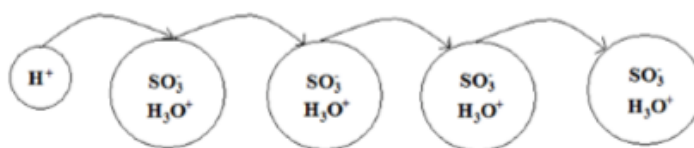


Figura 2.14: Mecanismo de Grotthuss

**2) Mecanismo vehicular** (figura 2.15): Este mecanismo de basa en la difusión del protón hidratado formando compuestos a través de la membrana. La mejor propiedad de este mecanismo es la existencia de volumen libre dentro de las cadenas poliméricas permitiendo la trasferencia de los protones hidratados.

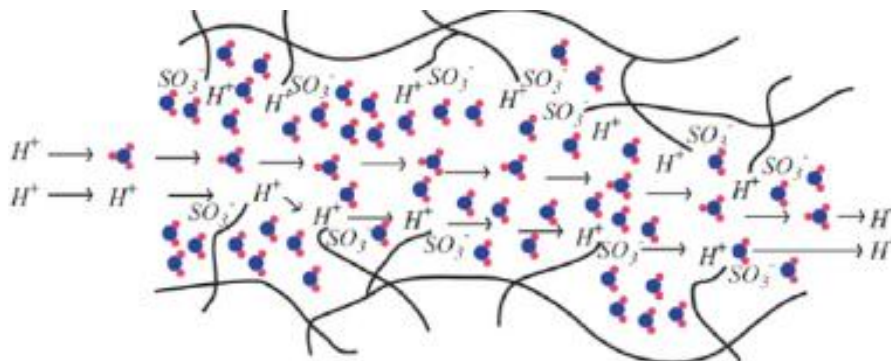


Figura 2.15: Mecanismo vehicular

La energía de activación necesaria para que el mecanismo de Grotthuss entre en juego se encuentra entre 14 y 40 kJ/mol. En el caso del mecanismo vehicular la energía de activación es menor.

## 2.5. Membranas híbridas

En los últimos años está aumentando el interés por las membranas híbridas (órgano inorgánicas), resultado de la adición de cargas inorgánicas al polímero base. De esta forma se consiguen materiales que combinan las ventajas de la carga inorgánica como son la estabilidad mecánica y térmica, y la conductividad y flexibilidad del polímero [29]. También se consigue una mejora de la absorción de agua, reducción del paso de combustible y aumento de la conductividad térmica e iónica en algunos casos. Además, la reacción de sulfonación supone un incremento las propiedades eléctricas y conductividad del polímero, sin embargo, al aumentar la absorción de agua y el hinchamiento de la membrana sus propiedades mecánicas empeoran. La utilización de membranas híbridas soluciona este problema y mejora las propiedades del polímero base. Siguiendo esta línea se han llevado a cabo diversos trabajos con múltiples sólidos inorgánicos entre los cuales destacan:

- Óxidos metálicos como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  [30].
- Sulfatos de hidrógeno, entre ellos el más utilizado es  $\text{CsHSO}_4$  [31].
- Arcillas o hidróxidos dobles laminares [32].
- Zeolitas [33].

Entre todos estos materiales, el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un buen candidato para su uso como carga en membranas híbridas gracias a su alta estabilidad química y su comportamiento hidrofílico que ayuda al aumento de la absorción de agua [34]. Su compatibilidad con el disolvente empleado para la preparación de las membranas (DMAc) favorece la dispersión de la carga y su estabilidad.

La estabilidad térmica y mecánica puede mejorar junto con el comportamiento hidrofílico gracias al aumento de la viscosidad y la fuerte interacción entre el polímero y el  $\text{TiO}_2$  [35].

### 2.5.1. Nanohilos de óxido de titanio (b)

Para maximizar las propiedades del óxido de titanio se han llevado a cabo diversos trabajos que han estudiado la influencia del tamaño y forma de las partículas en las propiedades obtenidas. En este sentido se ha comprobado que nanoestructuras unidimensionales (nanotubos y nanohilos) presentan una mejora de las propiedades eléctricas y ópticas [36] debido a un aumento de la superficie de contacto entre el polímero base y la carga. Esto ha favorecido su uso en aplicaciones electrónicas y dispositivos para obtención de energía como son sensores de humedad, dispositivos optoelectrónicos y baterías de ión litio [37].

El óxido de titanio es un material polimórfico ya que se presenta en varias fases cristalinas en la naturaleza: rutilo, anatasa, brookita y el óxido de titanio (b) ( $\text{TiO}_2$  (b)) menos conocido que las anteriores. Todas ellas pueden observarse en la figura 2.16 [38].



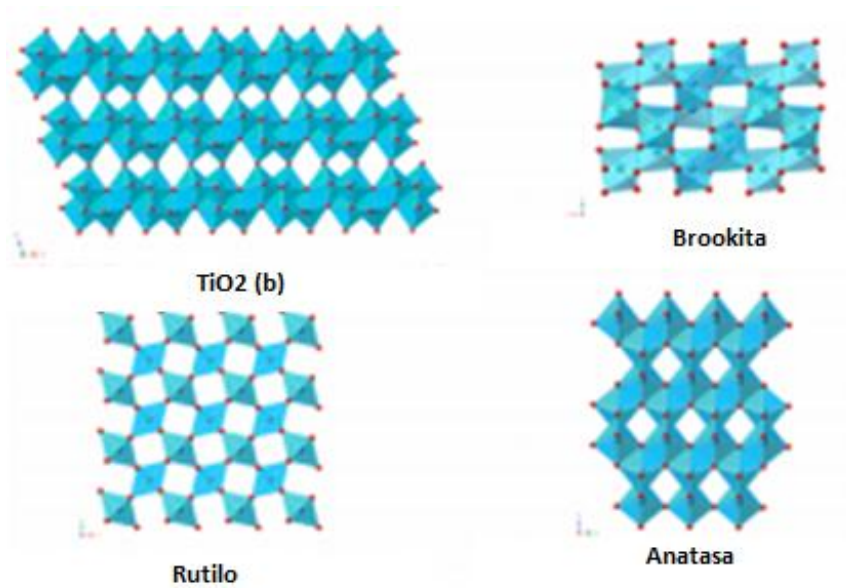


Figura 2.16: Fases del TiO<sub>2</sub>

El TiO<sub>2</sub> (b) presenta una densidad ligeramente inferior al resto de fases [39] y su estructura más abierta facilita el intercalado de los átomos favoreciendo su uso en aplicaciones como baterías de litio [40] entre otros. Por este motivo se escogió esta estructura cristalina para la preparación de los nanohilos.

Finalmente, para la síntesis de los nanohilos de óxido de titanio (b) se eligió el método hidrotermal que ya ha sido utilizado previamente por otros autores [41] y [42] debido a su sencillez.

### 3. OBJETIVOS

El presente trabajo de investigación de centra en la preparación y caracterización de membranas poliméricas híbridas de intercambio protónico alternativas al Nafion para su posible uso como electrolitos sólidos en pilas de combustible de membrana polimérica.

Se han preparado y estudiado membranas híbridas de polisulfona sulfonada con nanohilos de  $\text{TiO}_2$  (b) como carga. En primer lugar, se realizó la reacción de sulfonación de la polisulfona, y se estudiaron las propiedades del polímero base. A continuación, se realizó la síntesis de los nanohilos de óxido de titanio (b). Finalmente, se prepararon membranas de polisulfona sulfonada con distinto porcentaje de la carga sintetizada y se caracterizaron con el objetivo de obtener membranas órgano-inorgánicas con buen comportamiento eléctrico y mecánico.

En conclusión, este proyecto plantea la utilización de nanohilos de  $\text{TiO}_2$  (b) para mejorar las propiedades como electrolito de la polisulfona sulfonada. Se realizará un estudio de la influencia de la carga añadida sobre el comportamiento de las membranas. Para comprobar su viabilidad en condiciones de operación se estudiarán las prestaciones de la membrana mediante ensayos en una pila de combustible.

#### 3.1. Planificación del proyecto

La distribución en bloques de las tareas que se van a realizar y su planificación temporal se adjuntan en las figuras 3.1 y 3.2.

	Tarea	Duración	Comienzo	Fin
1	+ Planificación del proyecto	21 días	mié 14/10/15	mié 11/11/15
5	+ Polisulfona sulfonada	20 días	jue 12/11/15	vie 11/12/15
12	+ Nanohilos de óxido de titanio (b)	14 días	lun 25/01/16	jue 11/02/16
19	+ Membranas híbridas	31 días	vie 12/02/16	lun 04/04/16
32	+ Documentación	31 días	mar 05/04/16	jue 09/06/16

Figura 3.1: Resumen de tareas a realizar

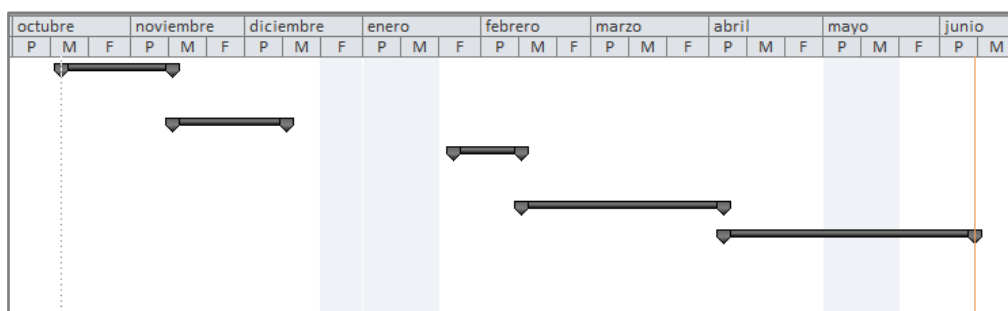


Figura 3.2: Cronograma de las tareas resumen

Con el fin de estudiar cada tarea llevada a cabo y el tiempo consumido por todas ellas se incluye el desglose de las tareas presentes en las figuras 3.1 y 3.2.

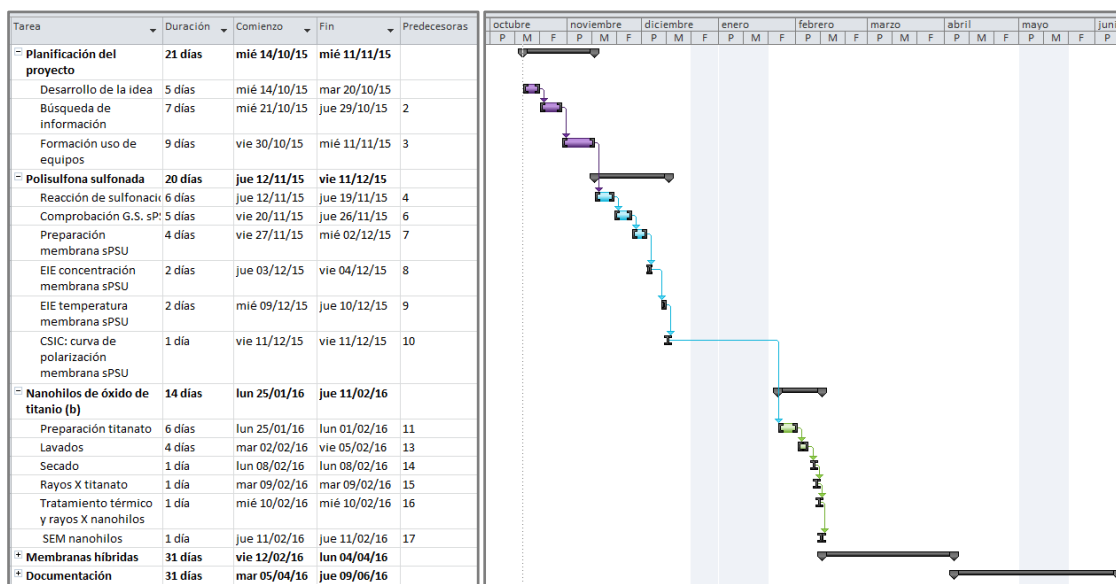


Figura 3.3: Desglose de las tareas y diagrama de Gantt del proyecto (1)

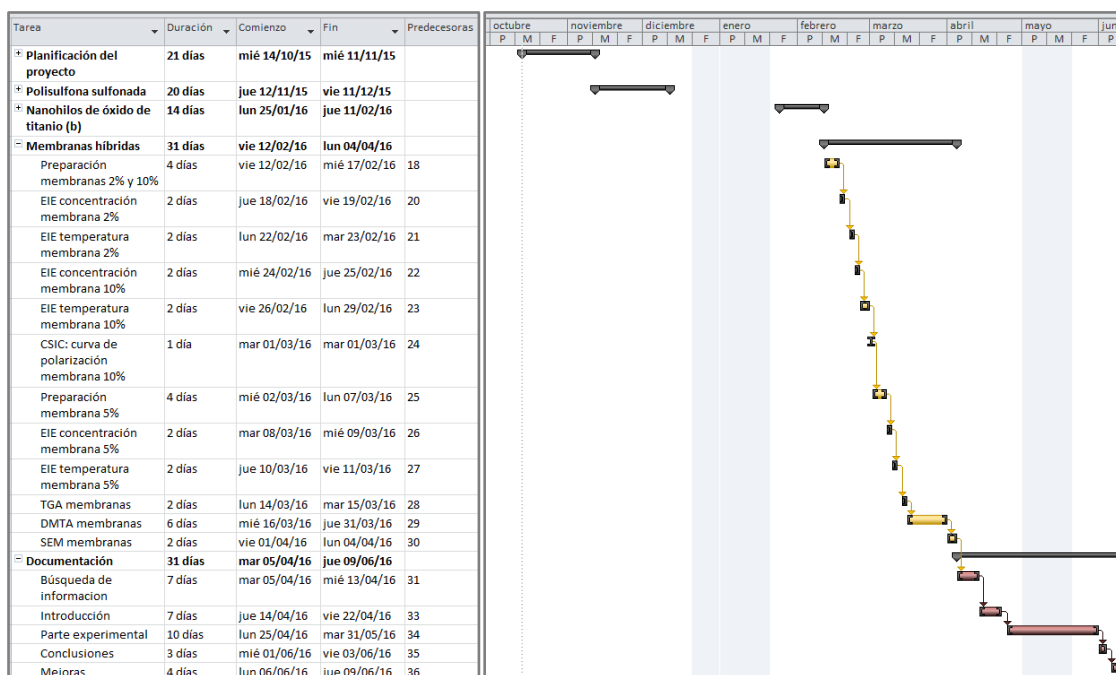


Figura 3.4: Desglose de las tareas y diagrama de Gantt del proyecto (2)

Para la realización del proyecto se desarrollaron cinco bloques principales:

- **Planificación del proyecto:** En esta fase se buscó una idea para llevar a cabo a partir del trabajo de investigación realizado previamente en el departamento y abriendo nuevas líneas de trabajo. Luego se buscó información relativa al tema escogido y se realizó la formación en el uso de equipos y material de laboratorio.
- **Polisulfona sulfonada:** Se realizó la reacción de sulfonación de la polisulfona y se comprobó el grado de sulfonación antes de realizar cualquier medida. Una vez obtenido el grado de sulfonación esperado se prepararon membranas de sPSU y se caracterizaron eléctricamente. Posteriormente, se llevaron muestras de sPSU al CSIC para poder estudiar su comportamiento en pila.
- **Nanohilos de óxido de titanio (b):** Se realizó la síntesis de la carga inorgánica. Una vez completada esta síntesis se caracterizó el material obtenido para garantizar la correcta formación de los nanohilos.
- **Membranas híbridas:** Se prepararon membranas híbridas, primero en los porcentajes mayor y menor para estudiar las diferencias en la adición de carga. Se caracterizaron eléctricamente y se realizó una segunda visita al CSIC para observar el comportamiento en pila de la membrana más cargada. Se preparó una tercera membrana cargada con un porcentaje de carga intermedio y se caracterizaron todas las membranas preparadas térmica y mecánicamente. También se observaron las muestras en el microscopio.
- **Documentación:** Una vez obtenidas todas las medidas se llevó a cabo la documentación del proyecto: búsqueda de información, introducción, descripción del proceso experimental, conclusiones y mejoras y correcciones.

La duración estimada del proyecto sería 8 meses incluyendo periodos no laborables de la universidad e incompatibilidades de horario con la actividad académica. A esta estimación inicial se le deben añadir los siguientes factores:

- La utilización de los equipos no es instantánea ya que está sujeta a la disponibilidad y hoja de reservas de los mismos.
- El trabajo experimental no suele obtener resultados concluyentes con un único ensayo, por eso se tuvieron en cuenta tiempos de corrección y realización de medidas adicionales.
- Algunos procesos pueden completarse en periodos no lectivos y ser aprovechado el tiempo empleado por las máquinas en la toma de medidas para realizar otras tareas.

Teniendo todo esto en cuenta la duración total del proyecto coincidió con la estimada.

## **4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

Para caracterizar las muestras y evaluar sus propiedades se emplearon las técnicas que se presentan a continuación. Además se incluyen las condiciones del ensayo y los tratamientos previos realizados en algunas muestras.

### **4.1. Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de Líquidos**

La resonancia magnética nuclear de líquidos (RMN de Líquidos) fue empleada para comprobar que la reacción de sulfonación se realizó con éxito y también para determinar la posición del anclaje del grupo sulfónico al polímero. Los espectros se obtuvieron con un equipo Bruker Avance DPX 300 MHz con una sonda de 5 mm para registrar  $^1\text{H}$ . El disolvente utilizado fue dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- $d_6$ ) con concentración de 10% p/v. Como referencia interna se utilizó tetrametilsilano (TMS), cuyo desplazamiento químico es de 0 ppm.

### **4.2. Difracción de Rayos X (DRX)**

Las medidas de difracción de rayos X se realizaron empleando un equipo Philips X'Pert-MPD. Mediante esta técnica se caracterizaron los nanohilos de  $\text{TiO}_2$  (b) sintetizados y empleados para cargar la matriz polimérica de las membranas híbridas. Los difractogramas fueron recogidos en un rango de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ . Las condiciones de trabajo empleadas fueron un voltaje de 40kV y una intensidad de 40mA, con un paso de  $0.05^\circ$  y un tiempo de paso de 2.5s.

### **4.3. Microscopía Electrónica de Barrido**

Las micrografías de las muestras se obtuvieron empleando un microscopio electrónico de barrido de fuente de wolframio (Philips XL-30). Se obtuvo información topográfica mediante un detector de electrones secundarios (SE), información de la composición a partir de un detector de electrones retrodispersados (BSE) sensible a ella y un análisis químico gracias a un detector de energía dispersada (EDS). La inspección de las muestras se llevó a cabo a 10kV y se observaron tanto las membranas como las partículas obtenidas en la preparación de los nanohilos de  $\text{TiO}_2$ .

### **4.4. Análisis Termogravimétrico**

El estudio de la estabilidad térmica de las membranas preparadas se realizó mediante análisis termogravimétrico con un equipo Perkin Elmer Pyris TGA1. Las medidas se realizaron entre 30 y  $900^\circ\text{C}$  con una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . En todos los casos el peso inicial de las muestras fue aproximadamente 9 mg.

## 4.5. Propiedades mecánicas

La realización de ensayos dinamo mecánicos es comúnmente empleada para obtener medidas de propiedades viscoelásticas, mecánicas e incluso temperaturas de transición vítrea. Esta técnica estudia principalmente el comportamiento viscoelástico de los materiales ya que normalmente los ensayos a tracción se centran en el componente elástico, pero en muchos casos el componente viscoso o inelástico es crucial. El modo de funcionamiento más empleado es el test dinámico oscilatorio, para ello se aplica una tensión sinusoidal y se mide la respuesta en deformación del material junto con el desfase entre ambas.

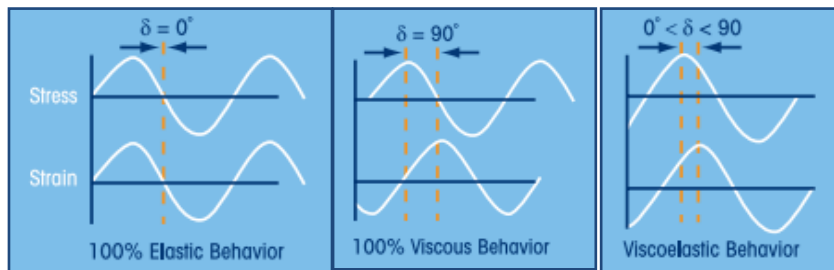


Figura 4.1: Respuesta sinusoidal ante la tensión en función del comportamiento del material [43]

Como se ve en la figura 4.1 los materiales elásticos presentan un desfase de  $0^\circ$ ,  $90^\circ$  los puramente viscosos, y un valor intermedio para comportamiento viscoelástico, este es el caso de los polímeros. Con estos datos se obtiene el módulo complejo,  $E^*$  que se descompone en:

- Módulo Elástico ( $E'$ ), parte real del módulo complejo.
- Módulo Viscoso ( $E''$ ) correspondiente a la parte imaginaria.

Para la realización del ensayo se empleó el analizador dinamo mecánico de TA Instruments. Se midió únicamente la componente elástica (módulo de Young) del material empleando el modo fuerza controlada. Se mantuvo la temperatura constante ( $30^\circ\text{C}$ ) y se aplicó una fuerza de 0.1 N/min gracias al desplazamiento de la mordaza superior móvil, la otra mordaza se encuentra fija en la posición inferior. El ensayo se realizó hasta registrar la rotura de la probeta. En la figura 4.2 se puede ver el montaje final de la probeta sujeta por las mordazas antes de realizar una medida.

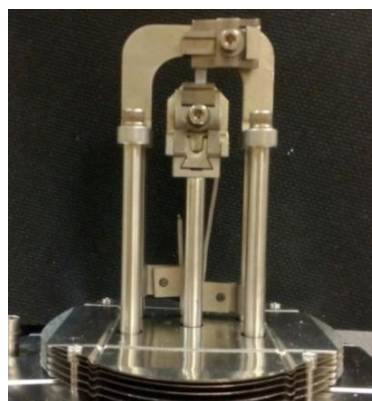


Figura 4.2: Probeta colocada en el DMTA

Teniendo en cuenta las dimensiones del equipo se cortaron probetas de cada membrana de  $3 \times 25 \text{ mm}^2$  con un espesor medio de aproximadamente  $100 \mu\text{m}$ . Como los resultados obtenidos presentaban cierta dispersión, se realizaron un mínimo de 5 ensayos por membrana para poder obtener el valor medio de todas las medidas. Lo ideal sería ensayar las probetas hidratadas ya que estas son las condiciones de operación en el dispositivo final, sin embargo, la duración de cada ensayo (entre 15 y 40 minutos) conllevaba la deshidratación de las muestras, por ello se ensayaron en seco.

#### 4.6. Espectroscopía de Impedancia Compleja

La técnica de espectroscopía de impedancia compleja se basa en el estudio de la respuesta en frecuencia de un sistema provocada por la aplicación de una señal de corriente alterna a un electrodo a distintas frecuencias.

El procedimiento experimental consiste en la aplicación de una onda sinusoidal de amplitud constante y frecuencia variable y la medida de la respuesta del sistema obteniendo valores de impedancia a las frecuencias empleadas.

La conductividad protónica se puede realizar en dos direcciones, sobre la superficie y a través de la membrana o bien, conductividad en el plano y a través del plano. Esta última es la dirección en la que se produce la conducción protónica en las pilas de combustible de membrana polimérica y por ello la más importante.



Figura 4.3: Imagen de la celda utilizada para las medidas de conductividad

Para la realización de las medidas se siguió el método de las cuatro puntas en líquido, usado anteriormente por otros autores [44]. Se emplean dos electrodos de Ag/AgCl como electrodos de referencia y dos de grafito como electrodos de trabajo. La membrana se encuentra sumergida en una disolución de HCl (de concentración variable entre  $10^{-3}\text{M}$  y  $10^{-1}\text{M}$ ) que actúa como electrolito, y embebida entre dos compartimentos (vasos). En las figuras 4.3 y 4.4 se observan la celda de vasos comunicantes empleada para la toma de medidas y la situación de la membrana en la celda respectivamente.

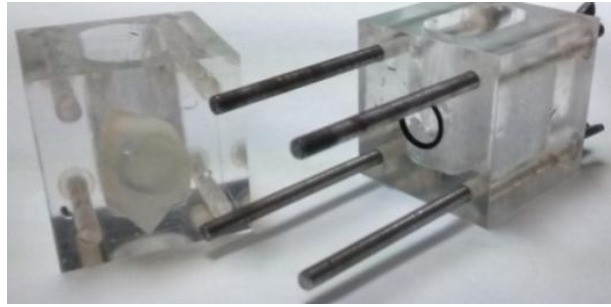


Figura 4.4: Membrana embebida entre los compartimentos

Los parámetros empleados para la configuración de la onda fueron:

- 10 mV de amplitud de la señal.
- Frecuencia variable entre 0.1 Hz y 1 MHz.

Para la adquisición de datos se emplearon un analizador de impedancias Solartron 1260 y una interfase electroquímica Solartron 1287. La conductividad se obtiene a partir del valor de la resistencia obtenido en el corte con el eje real a altas frecuencias del diagrama de Nyquist empleando:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A}$$

Siendo  $\sigma$  la conductividad de la membrana (S/cm),  $l$  el valor de la longitud o espesor en este caso (cm),  $R$  la resistencia de la membrana ( $\Omega$ ) y  $A$  el área ( $\text{cm}^2$ ).

Para poder obtener el valor de la energía de activación del proceso, se realizó una curva de temperaturas manteniendo la concentración de ácido constante en  $10^{-2}$  M.

Se empleó una cámara climática KMF 115 (Binder GmbH) variando la temperatura entre 30°C y 80 °C. Antes de tomar cada medida se estabilizó el sistema durante 15 minutos. Para obtener la energía de activación se aplicó la ecuación de Arrhenius:

$$\sigma = A \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T}}$$

$$\ln \sigma = \ln A - Ea \cdot R \cdot T$$

Siendo  $\sigma$  la conductividad (S/cm),  $A$  el factor pre-exponencial,  $Ea$  la energía de activación (kJ/mol),  $R$  la constante de los gases ideales (8.31 J/mol·K) y  $T$  la temperatura (K).



#### 4.7. Curvas de polarización en monocelda

Estas curvas representan la variación de potencial de la pila frente a la corriente que la atraviesa a lo largo del tiempo. Para obtenerlas se aplican diferentes corrientes a la pila y se mide el potencial alcanzado.

Las medidas se realizaron en un equipo 850e Multi range Fuel Cell System (Scribner) con una celda (ElectroCehm) de 5 cm<sup>2</sup> de superficie activa formada por dos placas separadoras de grafito con un flujo en forma de serpentín, juntas de silicona y unos calentadores. Los electrodos utilizados fueron de Pt/C (70% en peso) con una superficie de 0.5 mg Pt/cm<sup>2</sup>, suministrado por Paxitech. Las condiciones experimentales fueron de 50, 60, 70, 80 y 85°C a 100% de humedad relativa. Para la correcta humidificación de la membrana, los gases introducidos se hacen pasar previamente por unos calderines con agua a la misma temperatura que la monocelda. Esto garantizó unas condiciones de 100% de humedad relativa.

Antes de realizar las medidas se introdujeron las membranas en HCl 1M durante unas horas observando que la membrana no se hinchara, asegurando la protonización de los grupos sulfónicos. Posteriormente se sumergieron en agua destilada para eliminar los restos de ácido y humedecer la membrana.



Figura 4.5: Monocelda y equipo utilizados en las curvas de polarización

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Polisulfona sulfonada

#### 5.1.1. Materiales

Para la preparación de las membranas se ha empleado polisulfona Udel comercial con un peso molecular promedio en número de 22000 g/mol. Para la reacción de sulfonación se utilizó como reactivo clorosulfonato de trimetilsilano ( $\text{ClSO}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , TMSCS, 99%), y como disolventes 1,2-dicloroetano (DCE) para la reacción de sulfonación y N,N-dimetilacetamida (DMAC) para la preparación de las membranas.

#### 5.1.2. Reacción de sulfonación

Se llevó a cabo la reacción de sulfonación de relación molar 1:2 bajo atmósfera inerte de  $\text{N}_2$ , siguiendo el procedimiento descrito por Chao et al. [45].

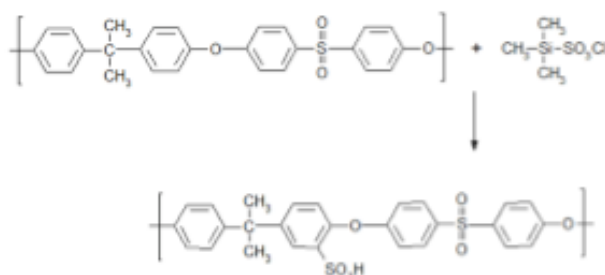


Figura 5.1: Reacción de sulfonación

Se disolvió la cantidad necesaria de polisulfona (PSU) en 1,2-dicloroetano (DCE) para obtener una disolución al 20% p/v en un matraz de tres bocas. Una vez disuelta, se preparó una disolución de clorosulfonato de trimetilsilano (TMSCS) en DCE y se añadió gota a gota a la disolución del polímero. Se dejó durante 24h bajo agitación hasta completar la reacción. Una vez transcurrido este tiempo, se precipitó la mezcla obtenida en una disolución de NaOH 1M y se lavó con agua destilada para eliminar todos los restos de sodio hasta alcanzar pH neutro. Finalmente, se dejó secar el polímero resultante a temperatura ambiente. Para estudiar el grado de sulfonación de la sPSU obtenida se realizó la RMN de líquidos. Esta concluyó en un grado de sulfonación de 0.5 confirmando la correcta realización de la reacción de sulfonación.



Figura 5.2: Matraz con la disolución durante la reacción de sulfonación

### 5.1.3. Preparación de las membranas

Para preparar las membranas de polisulfona y polisulfona sulfonada (sPSU) se siguió el procedimiento conocido como 'casting'. Se disolvió la cantidad necesaria de sPSU en N,N-dimetilacetamida (DMAc) para obtener una disolución al 5% en peso y se dejó bajo agitación viscosa durante 1h hasta observar que la mezcla era homogénea y la ausencia de polímero sin disolver. Posteriormente, se filtró la disolución y se precipitó sobre una placa Petri.

Para la evaporación del disolvente se realizó una rampa de temperaturas: se aumentó progresivamente la temperatura hasta 60 °C y se mantuvo durante dos días, después se volvió a aumentar hasta 120 °C durante 1 día y se enfrió hasta temperatura ambiente.



Figura 5.3: Membrana de sPSU obtenida

### 5.1.4. Propiedades mecánicas

Una vez obtenidas las membranas se realizaron ensayos de tracción para estudiar las propiedades mecánicas de la PSU y la sPSU. Se han determinado los valores de resistencia a tracción, deformación a rotura y módulo de elasticidad. Para poder obtener un valor medio de todos los parámetros se ha repetido el ensayo con un mínimo de 5 probetas de cada tipo de espesores similares. En la figura 5.4 se pueden observar las gráficas tensión - deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) obtenidas para las probetas de PSU y sPSU. Se escogieron las dos gráficas cuyo comportamiento se asemejaba más a la media.

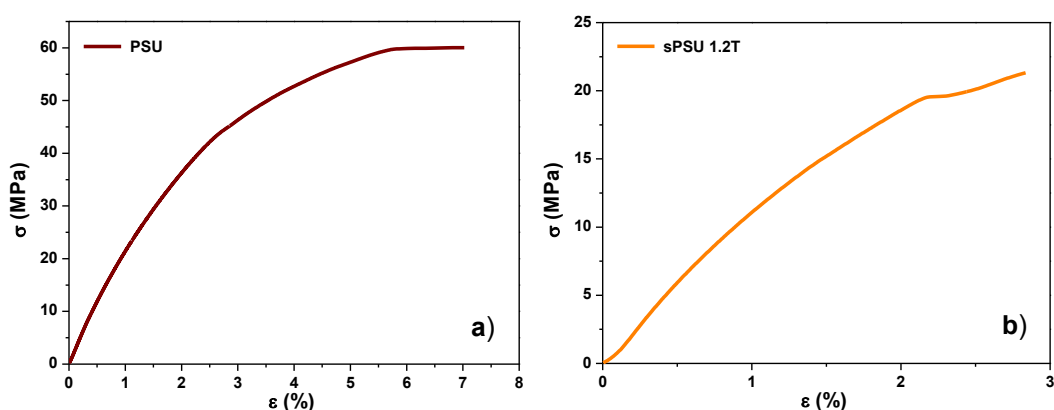


Figura 5.4: Curvas de  $\sigma - \epsilon$  para a) PSU y b) sPSU

Para analizar las diferentes regiones de las gráficas obtenidas e interpretarlas se adjunta un diagrama  $\sigma - \epsilon$  (figura 5.5) característico de un termoplástico.

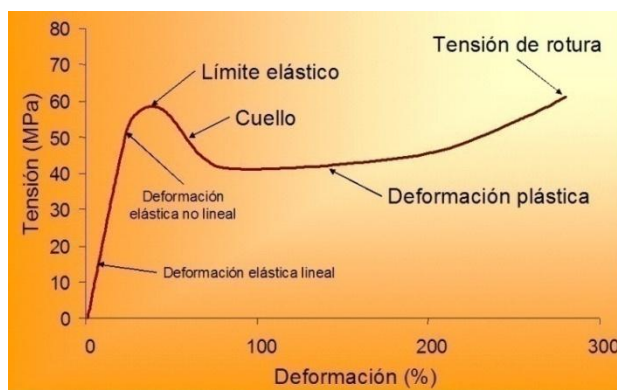


Figura 5.5: Ejemplo de curva tensión-deformación

En primer lugar se puede distinguir una zona lineal correspondiente a la deformación elástica del material, esta deformación es rápida y no permanente ya que desaparece al dejar de aplicar tensión sobre la probeta recuperando su longitud inicial. Ésta se debe al alargamiento de los enlaces covalentes de los átomos de carbono. El área bajo la curva determinada por esta zona elástica se conoce como resiliencia o energía de deformación elástica.

A pesar de que la zona elástica suele comportarse linealmente pueden hallarse regiones en las cuales el comportamiento varíe (deformación elástica no lineal o comportamiento viscoso mencionado anteriormente) debido a una recuperación del material no instantánea. En este ensayo sólo se registra el módulo de elasticidad  $E$  o módulo de Young que es el que caracteriza el comportamiento elástico del material, y viene determinado por la pendiente de la zona lineal del gráfico:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

En segundo lugar se distingue una segunda zona no lineal que crece hasta una tensión máxima que marca el comienzo de la estricción, punto en el cual las deformaciones se acumulan en la zona central de la probeta disminuyendo su sección, y decrece progresivamente hasta el punto de fractura. En esta región se produce una deformación plástica, más lenta y permanente debida al deslizamiento de las cadenas del polímero rompiendo enlaces secundarios.

El área total bajo la curva del gráfico se conoce como tenacidad y es la capacidad del material a absorber energía antes de romper. Estos diagramas varían en función del material que se estudie:

- Un comportamiento frágil se asocia con una alta resistencia pero muy baja deformación a rotura, presentando poca deformación plástica.
- Los materiales dúctiles presentan mayor deformación a rotura siendo la región plástica mayor, pero suele conllevar la disminución de la resistencia.

En general, los termoplásticos poseen un comportamiento frágil por debajo de su temperatura de transición vítrea y adquieren un comportamiento más dúctil al aumentar la temperatura.

En la figura 5.6 se observan conjuntamente las dos curvas obtenidas para la PSU y sPSU.

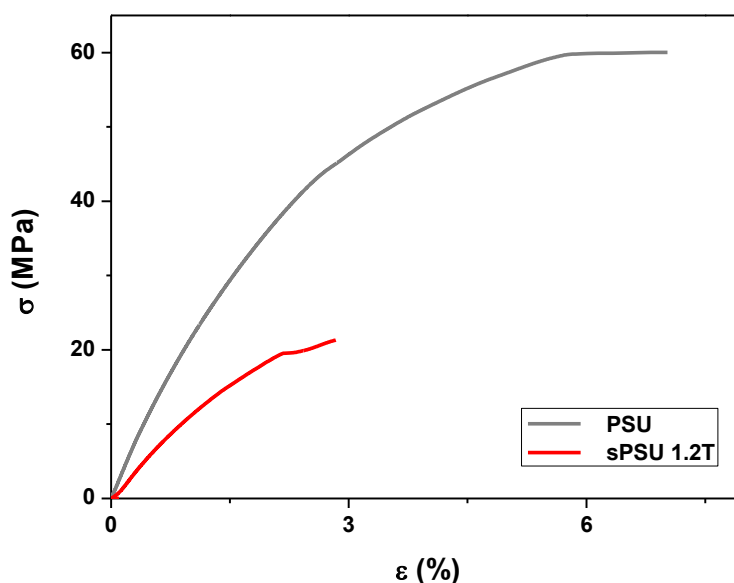


Figura 5.6: Curva  $\sigma$  -  $\epsilon$  de PSU y sPSU

Se puede comprobar cómo la reacción de sulfonación disminuye las propiedades mecánicas del polímero base claramente. La resistencia a tracción disminuye en torno a un 60% del valor inicial de la PSU, junto con el módulo de elasticidad que lo hace en menor medida. Igualmente disminuye su alargamiento a rotura en una proporción similar.

Los valores medios obtenidos en los ensayos junto con las desviaciones correspondientes se incluyen en la tabla 5.1:

Tabla 5.1: Valores obtenidos para PSU y sPSU

Membrana	$\sigma_{\text{máxima}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{máxima}}$ (%)	E (GPa)
PSU	$54.41 \pm 7.77$	$6.46 \pm 2.14$	$1.54 \pm 0.25$
sPSU 1.2T	$23.83 \pm 3.25$	$2.72 \pm 0.50$	$1.15 \pm 0.16$

Esta disminución de las propiedades mecánicas puede ser atribuida a varias causas. En primer lugar, la reacción de sulfonación ha integrado nuevos grupos sulfónicos en la cadena principal pero también ha podido escindir las cadenas en algunos casos degradando así el polímero. Esta degradación hace que empeore el comportamiento mecánico del polímero sulfonado.

Por otro lado, la reacción de sulfonación provoca la expansión del polímero. Esto hace que aparezca más volumen libre facilitando el movimiento de las cadenas y cambiando el comportamiento del polímero de duro y frágil a dúctil y blando. Esto provoca una disminución de la resistencia mecánica y por ello de la deformación [46].

Esta variación en las propiedades mecánicas ya ha sido estudiada previamente por otros autores como [20] y [23].

### 5.1.5. Espectroscopía de Impedancia Compleja

#### a) Variación de la conductividad con la concentración

La conductividad de las membranas de sPSU se determinó mediante medidas de impedancia compleja para poder tener un valor de referencia y comprobar su variación posterior con la adición de carga. En primer lugar se realizó el ensayo con diferentes concentraciones de disoluciones acuosas de HCl. En la figura 5.7 se muestra a modo de ejemplo el diagrama de Nyquist correspondiente a la membrana de sPSU a una concentración de  $10^{-3}$  M de HCl.

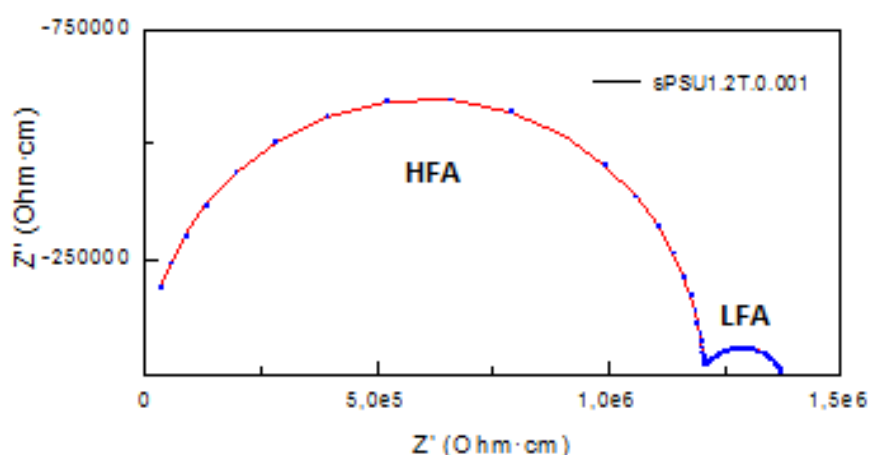


Figura 5.7: Diagrama de Nyquist para la sPSU con  $[HCl] = 10^{-3}$  M

En el diagrama de Nyquist se representa la parte compleja frente a la parte real de la impedancia del sistema. En él se distinguen dos semicírculos: el primero, a altas frecuencias (HFA) se relaciona con la capacitancia de la membrana; el segundo, a bajas frecuencias (LFA) se asocia con la difusión de especies electroactivas [47]. El valor de la impedancia se obtiene de la intersección del semicírculo de alta frecuencia con la parte real de la impedancia ( $Z'$ ), y a partir de este valor se determina la conductividad.

En la figura 5.8 representan los diagramas de Nyquist a diferentes concentraciones de HCl.

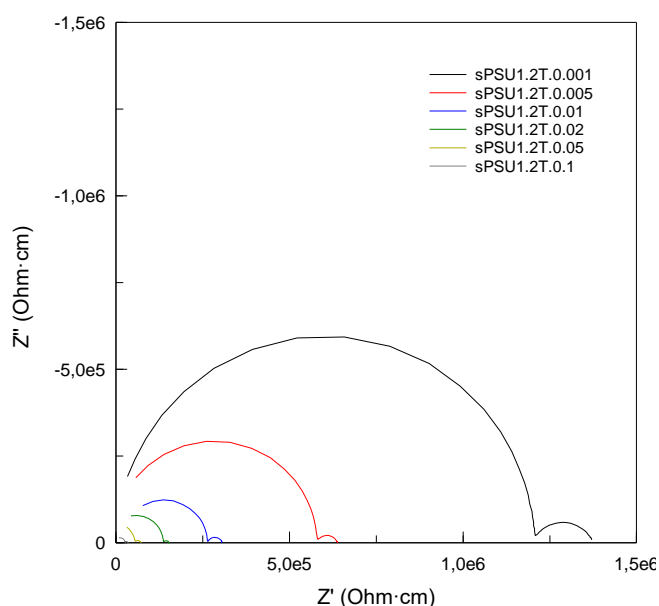


Figura 5.8: Evolución del diagrama de Nyquist al variar la concentración del electrolito para la sPSU

Se observa un desplazamiento a valores de impedancia menores del semicírculo HFA, asociado a la impedancia de la membrana, a la vez que se van haciendo cada vez más pequeños.

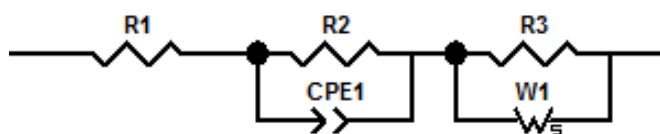


Figura 5.9: Circuito eléctrico ajustado a los resultados de la sPSU con  $[HCl] = 10^{-3} M$

El circuito equivalente al que se han ajustado los resultados para la concentración menor ( $[HCl] = 10^{-3} M$ ) se muestra en la figura 5.9. Los valores obtenidos para los elementos del ajuste son:

Tabla 5.2: Valores obtenidos para el ajuste del circuito eléctrico

Elemento	Valor
R1	1200 $\Omega$
R2	$1.19 \cdot 10^6 \Omega$
CPE1-T	$10^{-11} F$
CPE1-P	1 F
R3	$9 \cdot 10^5 \Omega$
W1-R	$1.9 \cdot 10^5 \Omega/s$
W1-T	0.25 $\Omega/s$
W1-P	0.5 $\Omega/s$

El diagrama consta de dos semicírculos unidos generados por dos conjuntos RC (resistencia en paralelo con un condensador) en serie. Además, hay un cierto desplazamiento positivo en el eje horizontal debido a un elemento resistivo (R) asociado al electrolito.

Cada conjunto RC se representa con la función de transferencia [48]:

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + \omega^2 \tau^2} - i \frac{\omega R \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Siendo  $\tau = RC$  la constante temporal.

El primer semicírculo (R2CPE1) se asocia a la membrana e idealmente vendría determinado por una resistencia y un condensador en paralelo dando lugar a un semicírculo perfecto. Sin embargo, en realidad la interfaz electrolito/electrodo no actúa como una capacitancia pura ya que la superficie del electrodo no es uniforme y el electrolito se encuentra diluido. En ese caso se sustituye el condensador por un capacitor no puro (CPE1) asociado al factor geométrico y responsable de la deformación del semicírculo:

$$Z_{CPE}(\omega) = q^{-1}(i\omega)^{-n}$$

Siendo  $q$  el factor de proporcionalidad y  $n$  el exponente que caracteriza el desfase.

Integrando este elemento en la función de transferencia se obtiene:

$$Z_1(\omega) = \frac{R + qR^2\omega^n \cos\left(\frac{\pi}{2}n\right)}{1 + 2qR\omega^n \cos\left(\frac{\pi}{2}n\right) + q^2R^2\omega^{2n}} - i \frac{qR^2\omega^n \sin\left(\frac{\pi}{2}n\right)}{1 + 2qR\omega^n \cos\left(\frac{\pi}{2}n\right) + q^2R^2\omega^{2n}}$$

El segundo semicírculo, de menor tamaño (R3Ws1), se asocia a fenómenos de difusión entre el electrolito y el electrodo [23]. Este fenómeno crea una impedancia de Warburg que a altas frecuencias es pequeña ya que los reactivos no pueden desplazarse demasiado, pero es mayor a bajas frecuencias ya que al incrementar la distancia el fenómeno de difusión aumenta [48]:

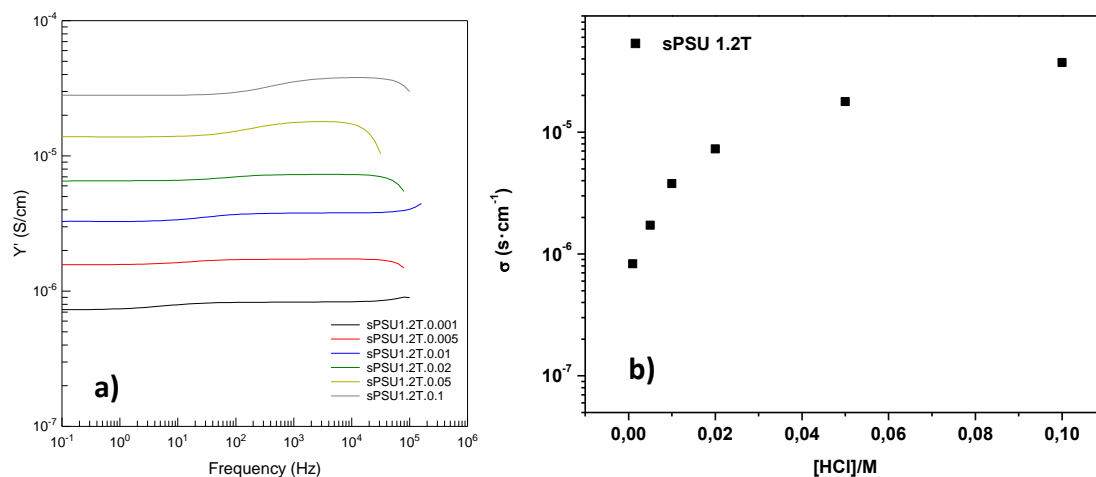
$$Z_W(\omega) = \sigma\omega^{-1/2} - i\sigma\omega^{-1/2}$$

Siendo  $\sigma$  el coeficiente de Warburg. Con ello se obtiene:

$$Z_2(\omega) = \frac{R^2\sigma\omega^{-1/2} + 2R\sigma^2\omega^{-1}}{R^2 + 2\sigma^2\omega^{-1} + 2R\sigma\omega^{-1/2}} - i \frac{R^2\sigma\omega^{-1/2}}{R^2 + 2\sigma^2\omega^{-1} + 2R\sigma\omega^{-1/2}}$$

En la figura 5.10 se muestra la variación de la conductividad con la concentración de HCl. Estos valores se han obtenido a partir de la gráfica de la parte real de la admitancia frente a la frecuencia (figura 5.10 a).





**Figura 5.10: Evolución de a) la admitancia con la frecuencia y b) la conductividad con la concentración del electrolito para la sPSU**

En estas curvas se observa como la parte real de la admitancia (conductividad) es independiente de la frecuencia en un intervalo grande de frecuencia, lo que corresponde a una conducción en corriente continua, dc.

Por otro lado, se puede observar en la figura 5.10 b que la conductividad de la membrana aumenta con el aumento de la concentración del electrolito. Esto se debe a que la membrana se encuentra embebida en el electrolito.

De esta forma y gracias a la capacidad de absorción del polímero, un aumento de la concentración se traduce en un incremento del número de protones  $H^+$  en la disolución. La membrana es capaz de absorber mayor cantidad de protones y transportarlos a través de ella, aumentando así su conductividad. Los valores de conductividad obtenidos varían entre  $8,30 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  para una concentración de 0.001 M de HCl y  $3,73 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  para 0.1M.

### ***b) Variación de la conductividad con la temperatura***

Para analizar el mecanismo de transporte de la membrana y su energía de activación se estudió la variación de la conductividad en función de la temperatura. Se realizó el ensayo a una concentración constante del electrolito,  $10^{-2} \text{ M}$ , y variando la temperatura entre  $30^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$ . Se tomaron tres medidas a cada temperatura para garantizar que el sistema había alcanzado la misma temperatura que la cámara y se estabilizaban los valores. En la figura 5.11 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos para todas las temperaturas y la variación de la parte real de la admitancia con la frecuencia (diagrama de Bode).

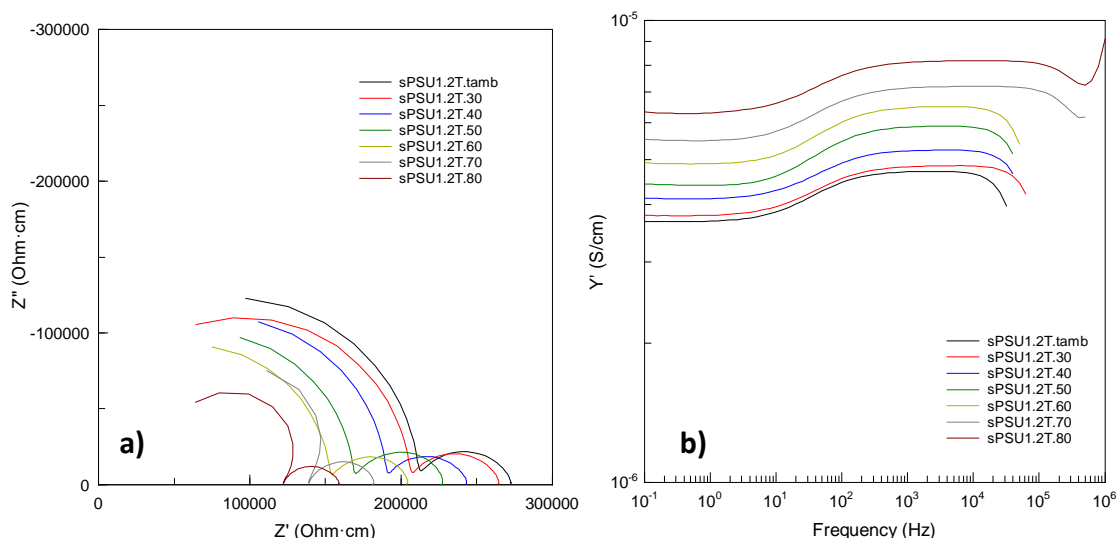


Figura 5.11: Evolución de los diagramas de a) Nyquist y b) Bode al variar la temperatura

En este caso se observa claramente en el diagrama de Bode como el valor de la admitancia varía con la frecuencia generando las dos mesetas. El valor de la conductividad a altas frecuencias corresponde a la membrana como se ha comentado antes.

En la figura 5.12 se muestra la variación de la conductividad con el inverso de la temperatura para una concentración  $10^{-2}$  M de HCl que sigue un comportamiento de tipo Arrhenius. A partir de la pendiente de la recta se puede obtener el valor de la energía de activación.

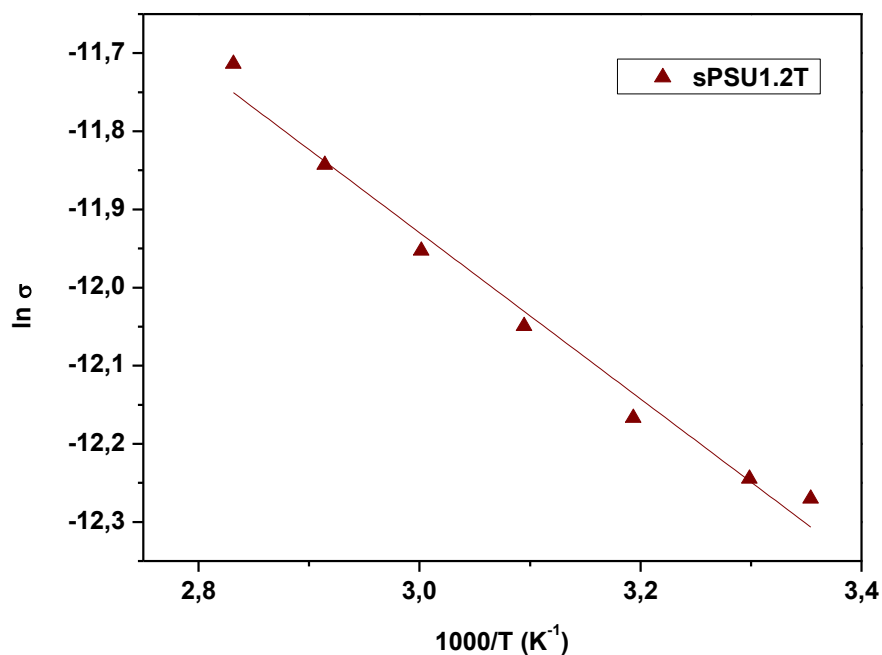


Figura 5.12: Dependencia de la conductividad con la temperatura para la sPSU

$$Ea = 8.84 \pm 0.52 \frac{kJ}{mol}$$

El valor obtenido es similar a los que ya habían sido reportados previamente en otros trabajos [49] y ligeramente inferior al Nafion, 12 kJ/mol. Como ya se había explicado anteriormente, los dos mecanismos de transporte protónico presentes en las membranas poliméricas son el mecanismo de Grotthuss y el mecanismo vehicular. El primero, debido al salto de los protones entre grupos sulfónicos, se produce para valores elevados de energías de activación,  $Ea \approx 14 - 40 \text{ kJ/mol}$  [50] ya que se necesita romper los enlaces de hidrógeno. El mecanismo vehicular debido a la difusión de protones junto con moléculas de agua necesita bajas energías de activación en comparación con el anterior [51]. El valor de energía de activación obtenido es inferior a 14 kJ/mol por lo que se puede concluir que el mecanismo de transporte que predomina en este caso es el vehicular.

#### 5.1.6. Curvas de polarización en monocelda

Para estudiar las prestaciones de la membrana de sPSU preparada se realizaron las curvas de polarización en monocelda entre 50 y 85 °C (figura 5.13).

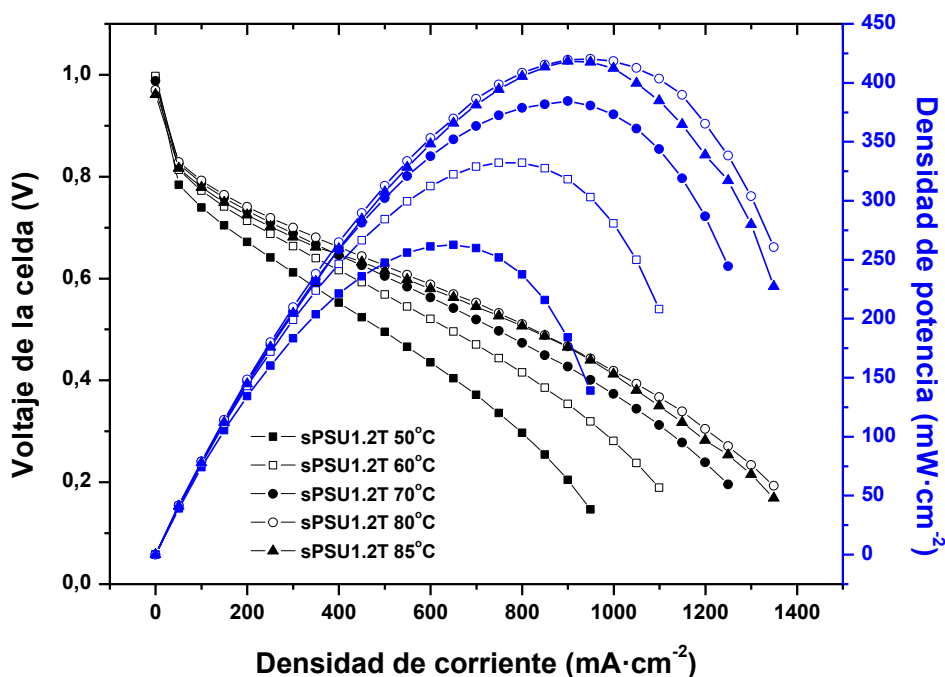


Figura 5.13: Curvas de polarización y densidad de potencia obtenidas para la sPSU a diferentes temperaturas

Atendiendo a las curvas de polarización obtenidas se observa una primera caída brusca de potencial a bajas densidades de corriente que se debe a la lenta cinética de las reacciones electroquímicas que se producen en la monocelda y que se conoce como pérdida por activación. Como se observa, esta caída se produce para todas las temperaturas estudiadas.

Por otra parte, el valor del potencial inicial para densidades de corrientes nulas (OCV) se mantiene prácticamente constante excepto a 85 °C. Esto indica que a estas temperaturas comienza a haber *crossover* de H<sub>2</sub> del ánodo al cátodo.

A partir de 75 mA/cm<sup>2</sup> aproximadamente las pérdidas por activación dejan de ser tan importantes y entran en juego las pérdidas óhmicas. En esta región se produce una pérdida de potencial menos brusca que en el tramo anterior debido a la resistencia interna de la pila. La pendiente de las rectas es cada vez menos acusada indicando que estas pérdidas disminuyen al aumentar la temperatura. Esto se debe a que al ser un conductor iónico la membrana, su conductividad aumenta con la temperatura siguiendo el comportamiento de tipo Arrhenius estudiado anteriormente. Se observa cómo a partir de 85 °C las pérdidas óhmicas son ligeramente mayores que a 80 °C, como consecuencia de que entra en juego la deshidratación de la membrana, las regiones hidrofílicas hidratadas comienzan a perder agua provocando una disminución de la conductividad.

Finalmente, a altas densidades de corriente se producen las pérdidas por concentración. Como se observa, éstas son similares para todas las temperaturas ensayadas. El potencial sufre una caída ligeramente superior a las pérdidas óhmicas pero el efecto de la temperatura es despreciable en este sentido.

También se registraron las densidades de potencia alcanzadas por la pila a todas las temperaturas. Estas se obtienen como el producto de la densidad de corriente por el voltaje ( $P = V \cdot I$ ).

Según los resultados expuestos puede decirse que al aumentar la temperatura, las prestaciones de la membrana mejoran considerablemente, la densidad de potencia se duplica cuando la temperatura se aumenta de 50 a 80°C. Sin embargo, los valores registrados son considerablemente menores a los obtenidos con el Nafion [52] que alcanza valores de densidades de potencia de aproximadamente 975 mW·cm<sup>-2</sup> a 80 °C.

## 5.2. Nanohilos de $\text{TiO}_2$ (b)

### 5.2.1. Materiales

Para la síntesis de los nanohilos de  $\text{TiO}_2$  (b) se partió de nanopartículas de óxido de titanio (IV) (p25, Sigma-Aldrich, 99.5 %) con un tamaño de partícula promedio de 21 nm. Posteriormente, se prepararon membranas a partir de la sPSU sintetizada previamente y utilizando DMAc como disolvente.

### 5.2.2. Síntesis de nanohilos de $\text{TiO}_2$ (b)

La síntesis de los nanohilos de  $\text{TiO}_2$  (b) se llevó a cabo mediante el método hidrotermal realizado por primera vez por Yoshida et al. [53]. Partiendo de 25 ml de una disolución concentrada de NaOH 10M, se añadió 1 g de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  comercial. A continuación, se sometió a agitación magnética durante 24h transfiriendo la suspensión resultante a un autoclave de teflón de 40 ml de capacidad (figura 5.14).



Figura 5.14: Autoclave de teflón empleado en la síntesis hidrotermal

Éste se mantuvo a una temperatura constante de 150 °C durante 120h, y se enfrió hasta alcanzar temperatura ambiente. Una vez realizado este tratamiento se obtuvo una pasta blanquecina en la que ya se habían formado nanohilos de  $\text{TiO}_2$  (b) con pH básico.

Para alcanzar pH neutro se añadió la pasta obtenida a una disolución de HCl 0.05M y se dejó bajo agitación magnética durante 24 h, transcurrido este tiempo se centrifugó para obtener el precipitado. Se midió el pH de la muestra tras el lavado y se repitió este proceso hasta obtener pH ácido indicando la neutralización del sodio.

Para eliminar los restos de ácido presentes en el precipitado se lavó con agua destilada siguiendo el mismo procedimiento. Una vez alcanzado pH neutro se secó la pasta obtenida a 60 °C durante 8 h. En este punto se tienen nanohilos en una fase descrita en publicaciones anteriores como 'titanato' [53]. Para obtener la fase  $\text{TiO}_2$  (b) se realizó un el siguiente tratamiento térmico: se introdujo la muestra en un horno precalentado a 500 °C durante 2h y se enfrió a temperatura ambiente.

### 5.2.3. Preparación de las membranas

Una vez sintetizados y caracterizados los nanohilos de  $\text{TiO}_2$  (b) se prepararon membranas de polisulfona sulfonada cargadas con un 2, 5 y 10% en peso de nanohilos de óxido de titanio.

Para preparar las membranas se utilizó el mismo procedimiento que en el caso de la PSU y sPSU. Se disolvió la polisulfona sulfonada en DMAc bajo agitación magnética y se filtró posteriormente para eliminar impurezas. A continuación, se le añadió la cantidad necesaria de nanohilos de  $\text{TiO}_2$  (b) y se dispersó en la disolución del polímero introduciéndolo en un baño de ultrasonidos durante 2h.



Figura 5.15: Suspensión de sPSU y nanohilos de  $\text{TiO}_2$  (b) en el baño de ultrasonidos

Posteriormente, se vertió en una placa Petri de vidrio y se eliminó en disolvente realizando una rampa de temperaturas (la misma que en casos anteriores): 48h a  $60^\circ\text{C}$  y 24h a  $120^\circ\text{C}$ .

### 5.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido

Mediante microscopía electrónica de barrido se estudió la morfología de los nanohilos de  $\text{TiO}_2$  (b) sintetizados y se verificó la dispersión de la carga en las membranas preparadas. En la figura 5.16 se muestran las micrografías correspondientes a los nanohilos de  $\text{TiO}_2$  (b) sintetizados.

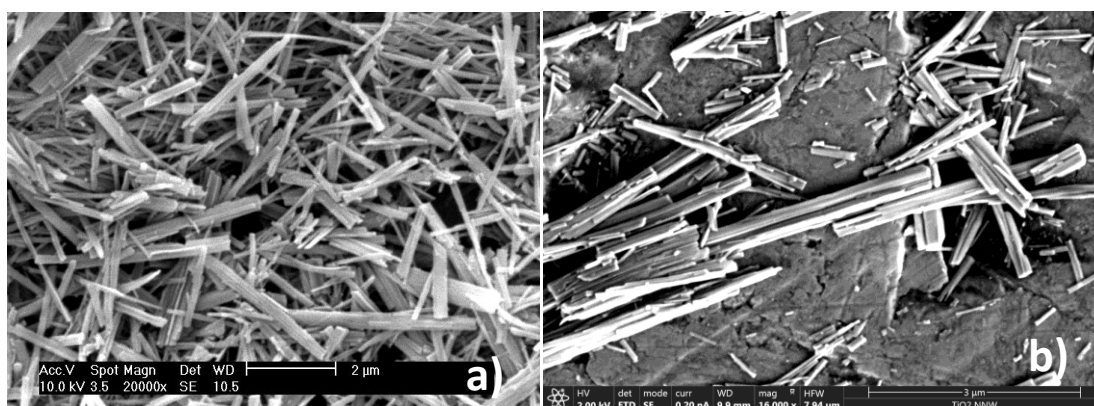
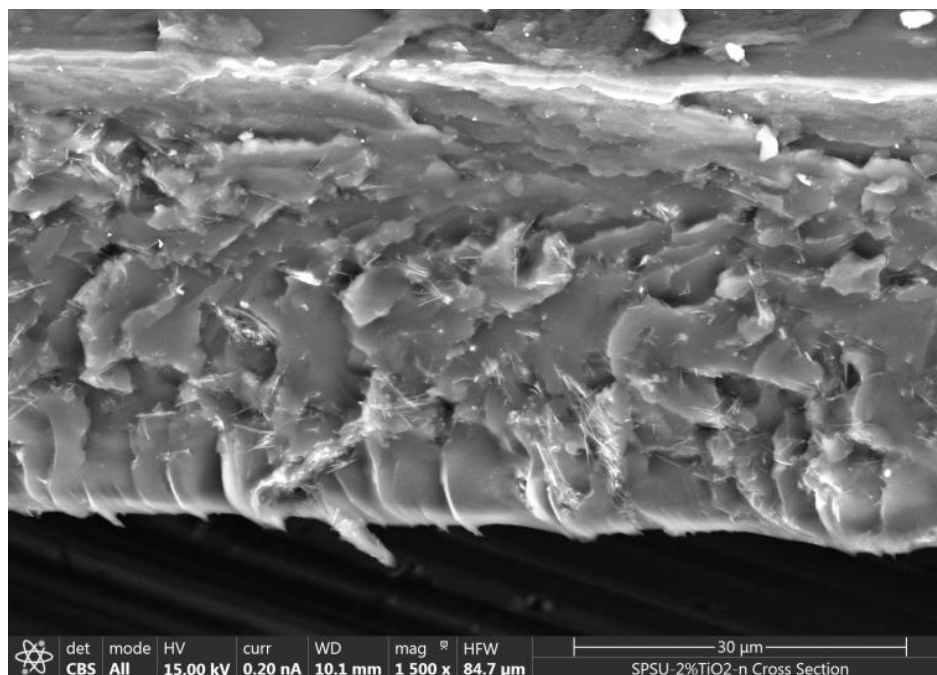


Figura 5.16: Micrografías de  $\text{TiO}_2$  (b)

Se puede comprobar la ausencia de contaminación en la superficie de las muestras. Debido a la gran cantidad de nanohilos presentes en la primera muestra (a) se preparó otra con menor cantidad (b). La longitud de los nanohilos está entre 100 y 200 nm con un diámetro aproximado de 50 nm. Se observa como todos ellos tienen una estructura similar lo cual es necesario para garantizar la homogeneidad de las membranas.

Sin embargo, en la segunda imagen existen aglomeraciones de mayor longitud y grosor junto con algunos fragmentos de menor tamaño, posiblemente debidos a la rotura de nanohilos en la preparación de las muestras. Las aglomeraciones pueden asociarse a una falta de dispersión total de la muestra antes de analizarla, lo cual se tuvo en cuenta en la preparación de las membranas para asegurar su homogeneidad. Además se analizaron los nanohilos de  $\text{TiO}_2$  (b) mediante EDS que confirmó la ausencia de restos de Na y Cl en la muestra.

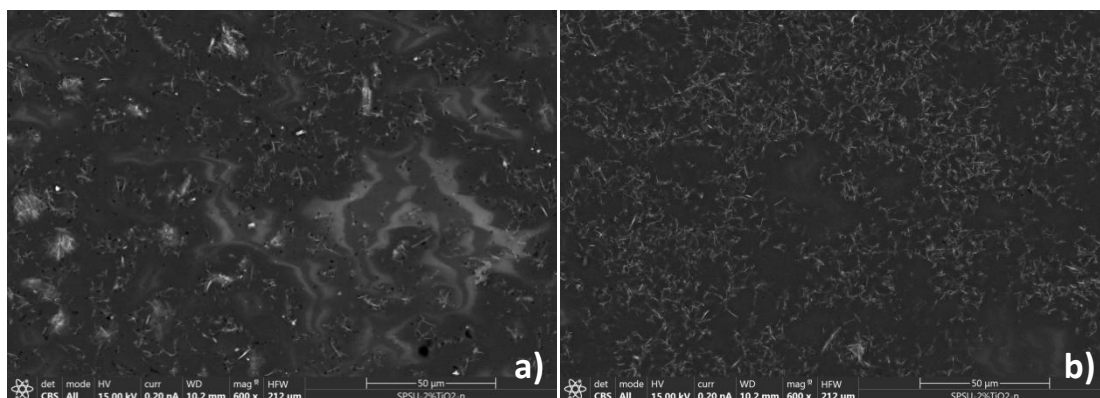
A continuación se estudiaron las superficies superior e inferior de todas las membranas cargadas junto con su sección transversal para poder estudiar la homogeneidad y la dispersión de los nanohilos de  $\text{TiO}_2$ . En la figura 5.17 se muestra el corte transversal para la membrana preparada con un 2% de  $\text{TiO}_2$  (b). En la micrografía se pueden distinguir los nanohilos de  $\text{TiO}_2$  (b) que aparecen como pequeñas agujas blancas distribuidas sobre la matriz polimérica.



**Figura 5.17: Micrografía del corte transversal de la membrana de sPSU con 2% de  $\text{TiO}_2$  (b)**

Se comprueba cómo la carga se ha distribuido por todo el espesor de la membrana, pero se observa mayor cantidad en la cara inferior. Las imágenes tomadas de las superficies inferior y superior (figura 5.18) lo confirman.

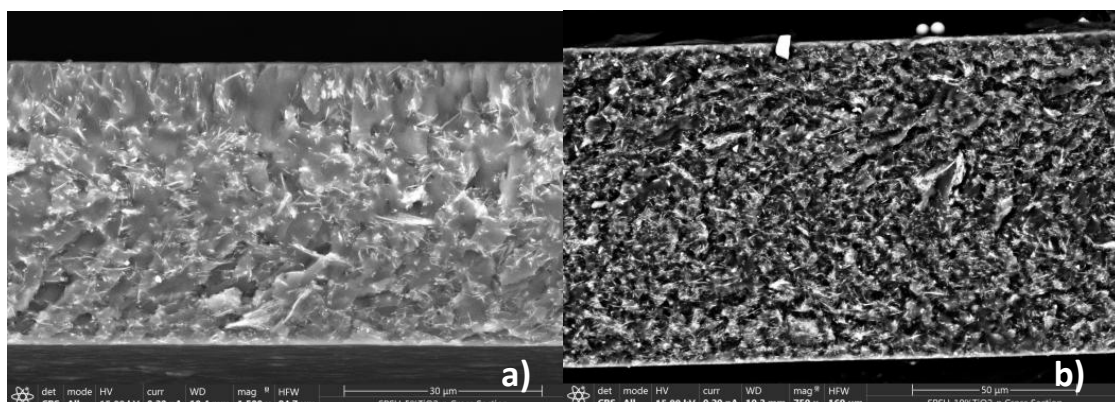




**Figura 5.18: Micrografías de la cara a) superior e b) inferior de la membrana de sPSU con 2% de TiO<sub>2</sub> (b)**

En la cara inferior se concentra más carga, esto puede deberse a que durante la evaporación del disolvente parte de la carga se ha depositado debido a su mayor densidad. En la cara superior aparecen pequeñas regiones negras, indicativas de la aparición de pequeños poros en la superficie de la membrana durante la evaporación del disolvente. Por otra parte, no aparecen aglomeraciones de nanohilos que sí se veían en las micrografías tomadas de la carga sintetizada. Esto confirma que la dispersión realizada en el baño de ultrasonidos sí se produjo correctamente.

Sin embargo, la homogeneidad de las membranas es bastante alta, esto se aprecia en la figura 5.19 ya que a pesar de incrementar el porcentaje de carga, la distribución de la misma se ha producido correctamente en todo el espesor.



**Figura 5.19: Micrografías del corte transversal de las membranas preparadas con un a) 5% y b) 10% de TiO<sub>2</sub> (b)**



### 5.2.5. Difracción de rayos X (DRX)

El espectro obtenido para los nanohilos de  $\text{TiO}_2$  (b) mediante difracción de Rayos X se muestra en la figura 5.20.

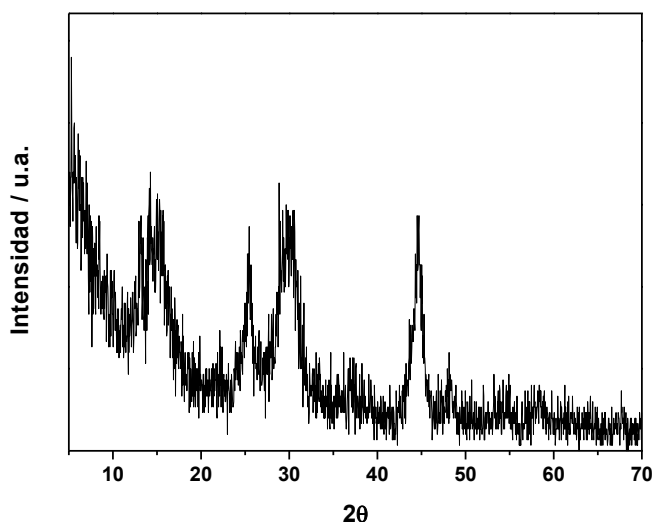


Figura 5.20: Difractograma de los nanohilos de  $\text{TiO}_2$  (b)

En el difractograma se observan varios picos en  $2\theta \approx 15, 25, 30, 36, 45$  y  $49^\circ$ . Todos ellos son característicos de la fase  $\text{TiO}_2$  (b) y muy similares a los encontrados en bibliografía [54], indicando que el tratamiento térmico realizado ha sido correcto y se ha obtenido la fase buscada, y que la muestra no contiene impurezas. Estos picos son más suaves y anchos debido a la estructura en forma de nanopartículas (nanohilos) de la muestra.

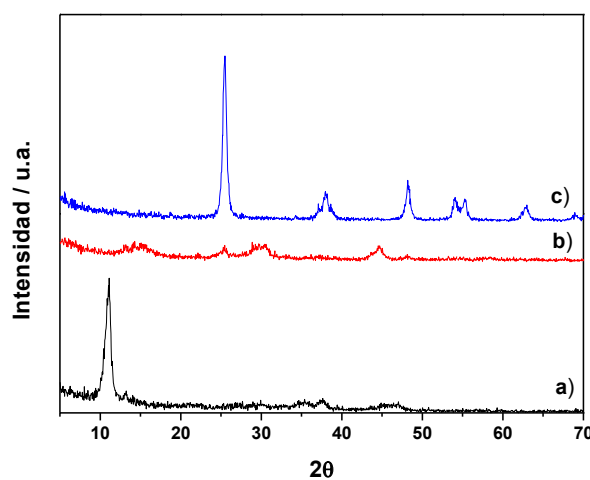


Figura 5.21: Difractogramas correspondientes a los nanohilos preparados (a) sin realizar ningún tratamiento térmico, (b) tras 2h a  $500^\circ\text{C}$  y (c) en fase anatasa.

El pico presente en los nanohilos tras el tratamiento térmico (b) en  $2\theta \approx 15^\circ$  está asociado al titanato (antes del tratamiento térmico, (a)) pero se ha desplazado hacia la derecha y se ha hecho más ancho. Esto se asocia con una deshidratación de la muestra [53] que ha perdido las moléculas de agua retenidas en el titanato. Por otra parte, el pico en  $2\theta \approx 25^\circ$  está también presente en las fases rutilo y anatasa y se va haciendo cada vez más acusado debido a un aumento en la cristalinidad del material.

### 5.2.6. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de las membranas se determinó gracias al análisis termogravimétrico. En la figura 5.22 se muestran las curvas obtenidas para el  $\text{TiO}_2$  (b), sPSU y las membranas híbridas preparadas.

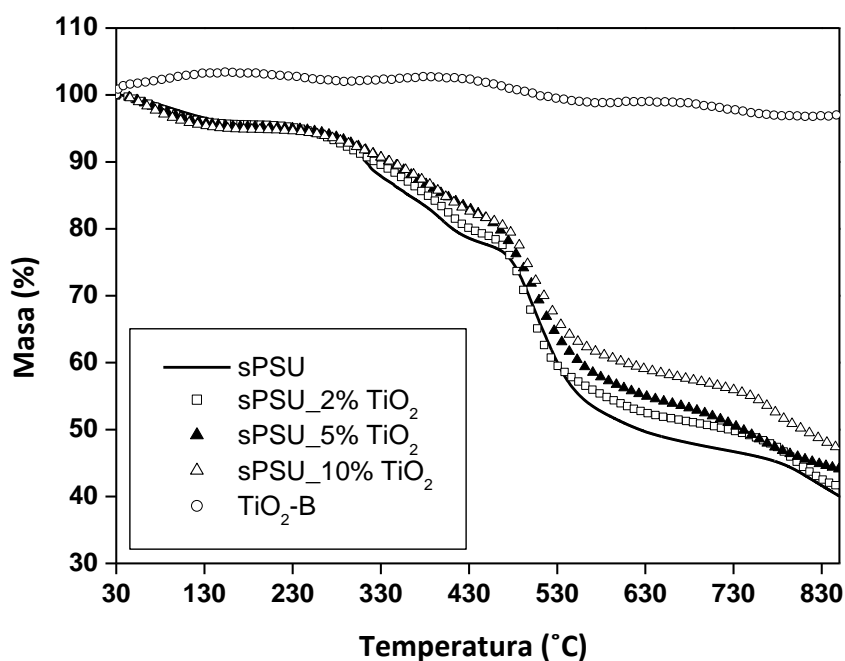


Figura 5.22: Termogramas de TGA obtenidos para el  $\text{TiO}_2$  (b) y todas las membranas preparadas

El  $\text{TiO}_2$  (b) muestra una gran estabilidad térmica en el rango de temperaturas estudiado manteniendo el porcentaje en masa prácticamente constante sin cambios significativos.

Las membranas de sPSU y sPSU con  $\text{TiO}_2$  (b) para todos sus porcentajes presentan tres pérdidas de peso distinguidas. La primera pérdida se produce entre 50 y 120°C asociada a la evaporación de agua captada por los grupos sulfónicos, hidrofílicos. La segunda se produce entre 250 y 450°C. Ésta se asocia a la pérdida de grupos sulfónicos del polímero en forma de vapores  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}$ . La última pérdida de peso se produce a partir de 450°C y se asocia a la degradación de la cadena polimérica de polisulfona.

Se observa como las curvas correspondientes a las membranas híbridas sufren un ligero desplazamiento hacia la derecha indicando un aumento de la estabilidad térmica. El cambio se aprecia más claramente en el proceso de descomposición de la cadena polimérica que se retrasa de 464°C correspondiente a la sPSU a 482°C al añadir un 10% de  $\text{TiO}_2$  (b).

### 5.2.7. Propiedades mecánicas

Se realizó el ensayo a tracción de todas las membranas preparadas. Al igual que en el caso anterior y debido a la dispersión de los resultados se ensayaron un mínimo de 5 probetas para cada una de las membranas. En la figura 5.23 se incluyen las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  obtenidas para probetas ensayadas con porcentajes de carga 2% y 5%.

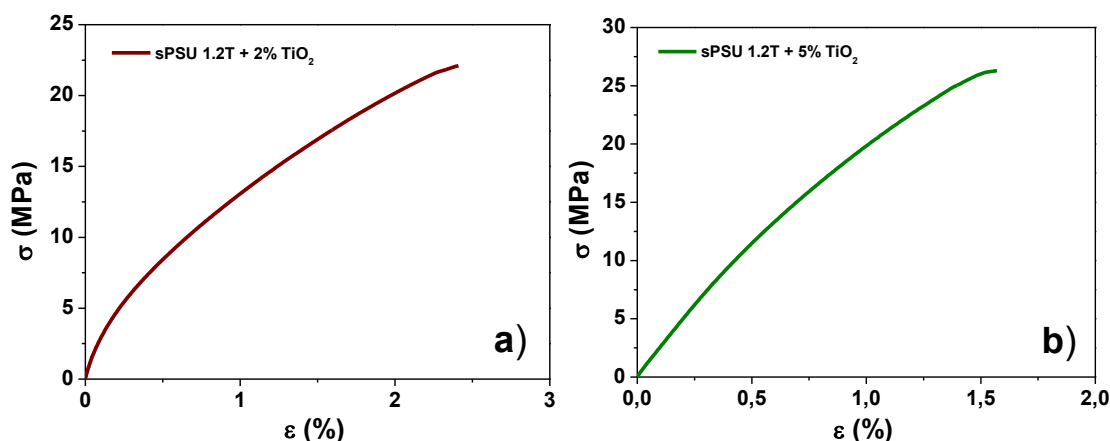


Figura 5.23: Gráficas  $\sigma - \epsilon$  de sPSU con a) 2%  $\text{TiO}_2$  y b) 5%  $\text{TiO}_2$

Los valores medios y dispersión de tensión máxima, deformación a rotura y módulo de Young de todas las membranas cargadas junto con la membrana de sPSU se incluyen en la tabla 5.3:

Tabla 5.3: Resumen de propiedades mecánicas para las membranas preparadas a partir de sPSU

Membrana	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E(GPa)
sPSU 1.2T	$23.83 \pm 3.25$	$2.72 \pm 0.50$	$1.15 \pm 0.16$
sPSU 1.2T + 2% $\text{TiO}_2$	$22.36 \pm 3.14$	$2.47 \pm 0.36$	$1.33 \pm 0.24$
sPSU 1.2T + 5% $\text{TiO}_2$	$24.48 \pm 2.46$	$1.60 \pm 0.24$	$1.63 \pm 0.14$
sPSU 1.2T + 10% $\text{TiO}_2$	$23.30 \pm 3.11$	$1.04 \pm 0.18$	$2.24 \pm 0.17$

Para poder analizar la variación en los resultados junto con la tendencia de las gráficas al añadir la carga inorgánica se han representado las 4 curvas con valores de tensión y deformación máximas similares a los valores medios obtenidos (figura 5.24).

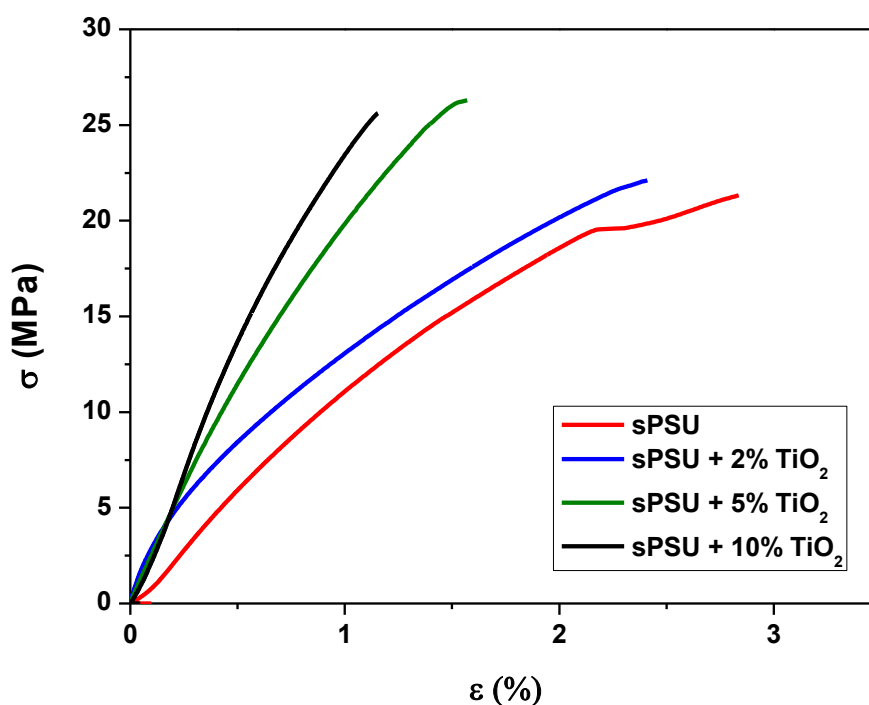


Figura 5.24: Gráfica  $\sigma - \epsilon$  de sPSU y todas las cargas añadidas

Todas las gráficas presentan un comportamiento lineal en su totalidad correspondiente a la deformación elástica del material e indicativo de la ausencia de deformación plástica. Esto se observó una vez finalizado el ensayo ya que aparentemente las probetas rotas no mostraban deformación permanente.

Se puede comprobar cómo el porcentaje de carga añadido no tiene un efecto significativo en el valor de la resistencia a tracción del material si se tienen en cuenta los valores medios obtenidos (tabla 5.3). En estudios previos se ha comprobado que la adición de carga inorgánica puede disminuir la resistencia mecánica del material [55]. En este caso, algunos valores obtenidos sí presentaban un ligero aumento en la resistencia mecánica respecto a la sPSU al añadir  $\text{TiO}_2$  (b). Este fenómeno puede asociarse con la interacción entre la matriz polimérica y la carga provocando un aumento de la rigidez de la membrana [56].

Sin embargo, la pendiente de las rectas, módulo de elasticidad, va siendo cada vez más acusada al incrementar el porcentaje de carga añadido a la matriz polimérica. Esto se refleja en una disminución de la deformación a rotura, lo cual indica que el comportamiento del material es ligeramente más frágil. Esto se debe a la naturaleza frágil de la carga inorgánica que provoca una pérdida de flexibilidad del polímero base, comportamiento registrado previamente en otros estudios [57].

En la figura 5.25 se representan los valores obtenidos en función del porcentaje de carga añadido junto con los errores obtenidos en las medidas.

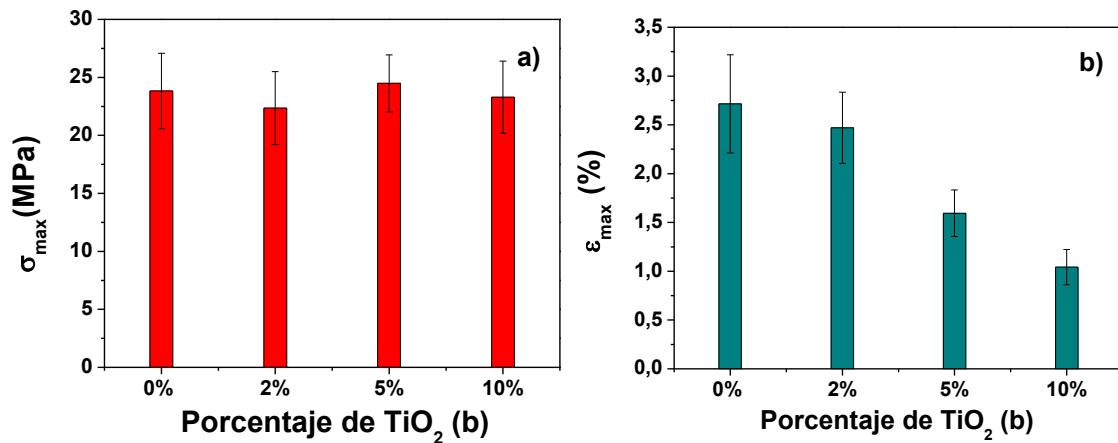


Figura 5.25: Resistencia a tracción y deformación a rotura para todas las membranas

Al tener en cuenta el valor medio de resistencia a tracción (o tensión máxima) se comprueba cómo se mantiene prácticamente constante. Por otra parte, la deformación sí presenta un comportamiento dependiente con el porcentaje de de carga añadido, de forma que si este último aumenta, el material se vuelve más frágil, disminuyendo su deformación a rotura.

Sin embargo, como se verá en apartados posteriores, el comportamiento en servicio de la membrana es muy bueno, alcanzando elevadas densidades de corriente. Por ello, aunque los resultados no mejoren en el ensayo, si se puede decir que la membrana cargada cuenta con suficiente resistencia para asegurar un buen comportamiento en servicio.

## 5.2.8. Espectroscopía de Impedancia Compleja

Se ha determinado la conductividad de las membranas cargadas realizando ensayos variando la concentración y la temperatura siguiendo el mismo procedimiento que en el caso de la sPSU. En las figuras que se presentan a continuación se muestran los diagramas de Nyquist y Bode para cada porcentaje de carga a diferentes concentraciones de HCl y a diferentes temperaturas.

### a) sPSU 1.2T + 2% TiO<sub>2</sub> (b)

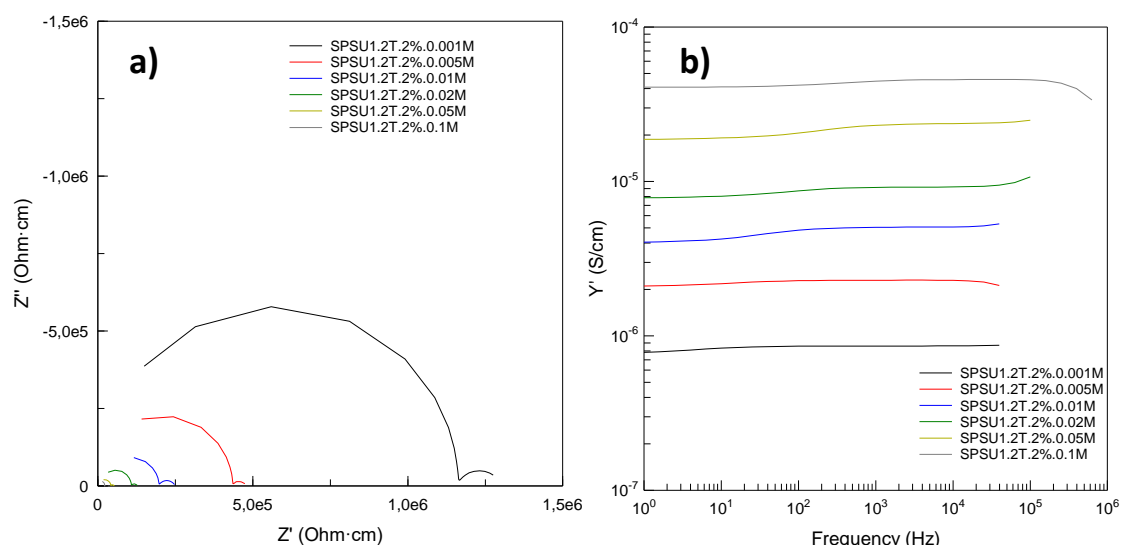


Figura 5.26: Evolución de los diagramas de a) Nyquist y b) Bode con la concentración para la sPSU + 2% TiO<sub>2</sub> (b)

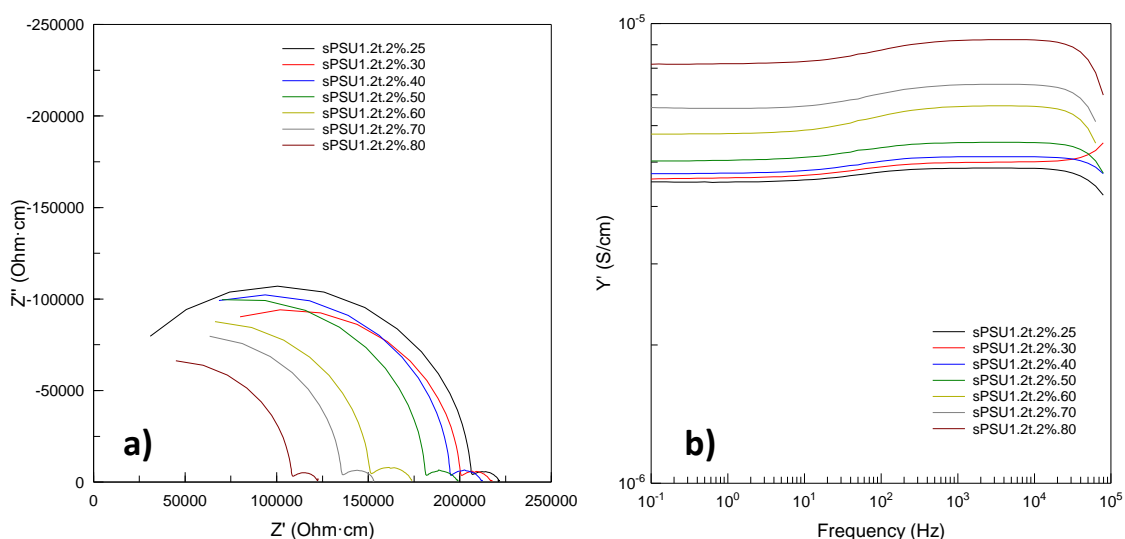
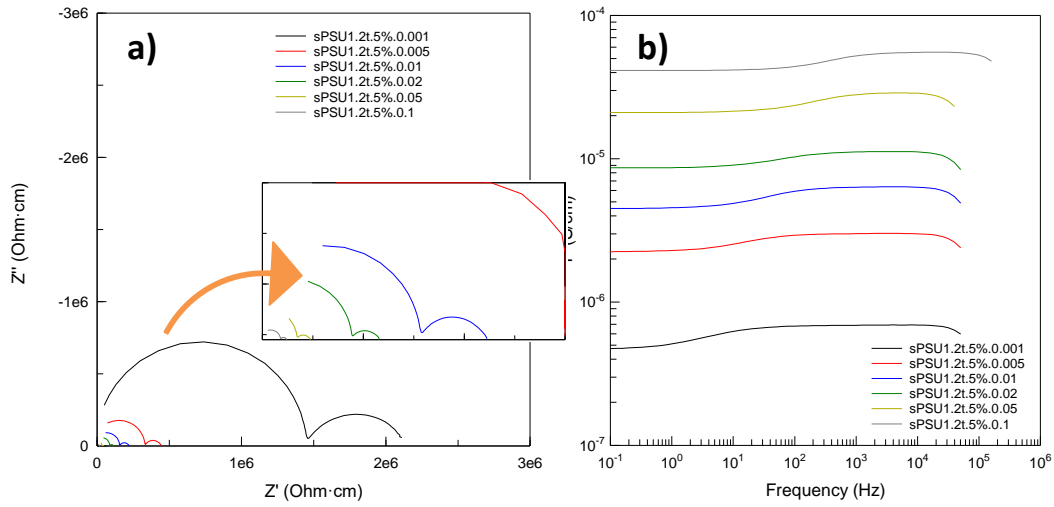
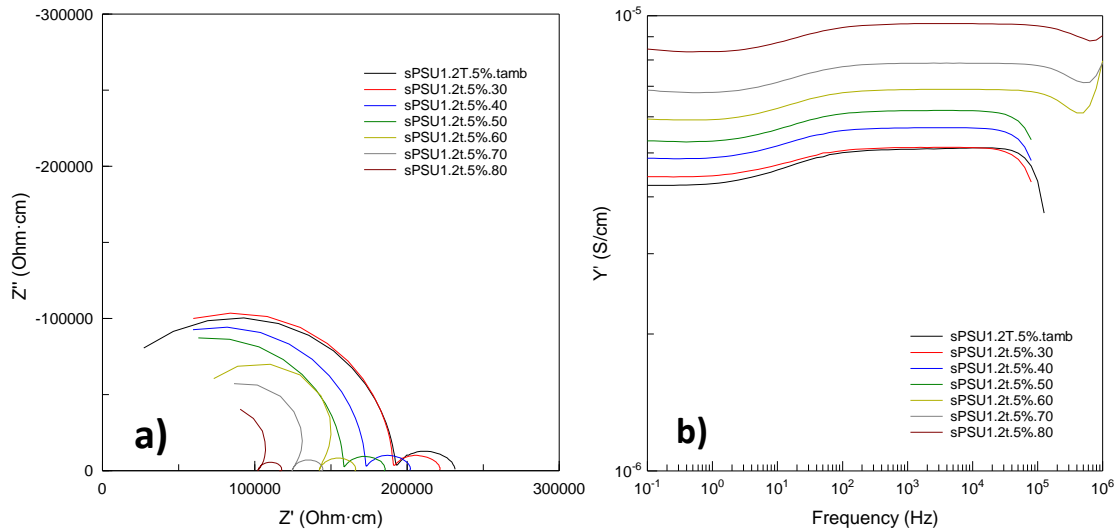


Figura 5.27: Evolución de los diagramas de a) Nyquist y b) Bode con la temperatura para la sPSU + 2% TiO<sub>2</sub> (b)

**b) sPSU 1.2T + 5% TiO<sub>2</sub> (b)**



**Figura 5.28: Evolución de los diagramas de a) Nyquist y b) Bode con la concentración para la sPSU + 5% TiO<sub>2</sub> (b)**



**Figura 5.29: Evolución de los diagramas de a) Nyquist y b) Bode con la temperatura para la sPSU + 5% TiO<sub>2</sub> (b)**

*c) sPSU 1.2T + 10% TiO<sub>2</sub> (b)*

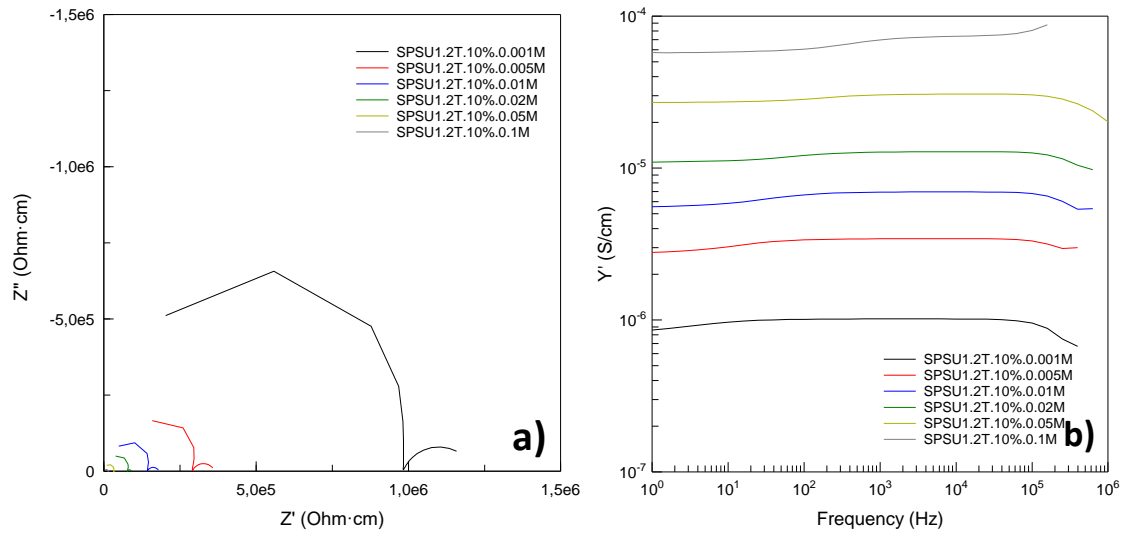


Figura 5.30: Evolución de los diagramas de a) Nyquist y b) Bode con la concentración para la sPSU + 10% TiO<sub>2</sub> (b)

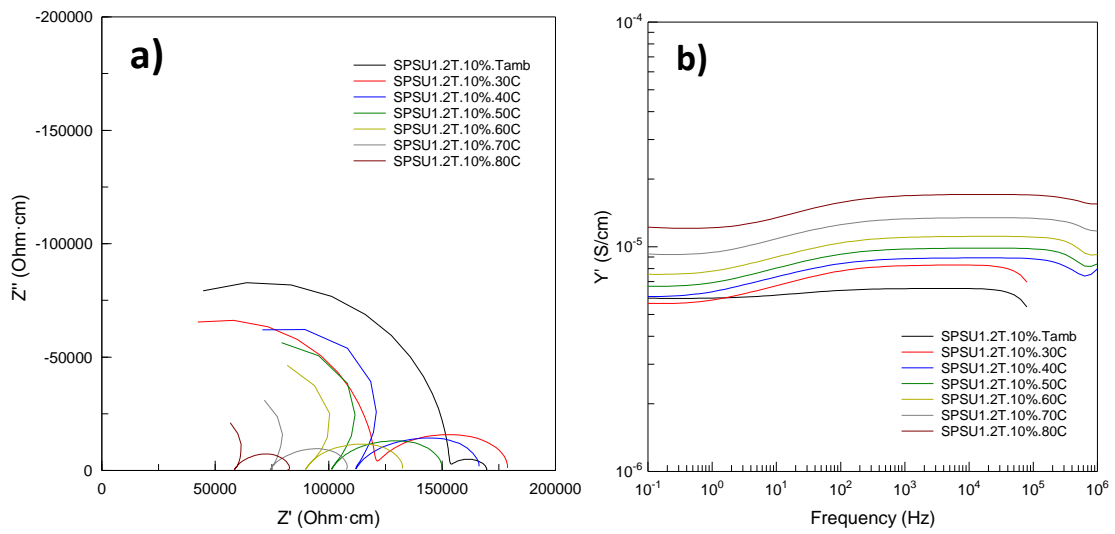


Figura 5.31: Evolución de los diagramas de a) Nyquist y b) Bode con la temperatura para la sPSU + 10% TiO<sub>2</sub> (b)



En la figura 5.32 se incluyen los valores obtenidos para cada una de las membranas preparadas a diferentes concentraciones de HCl.

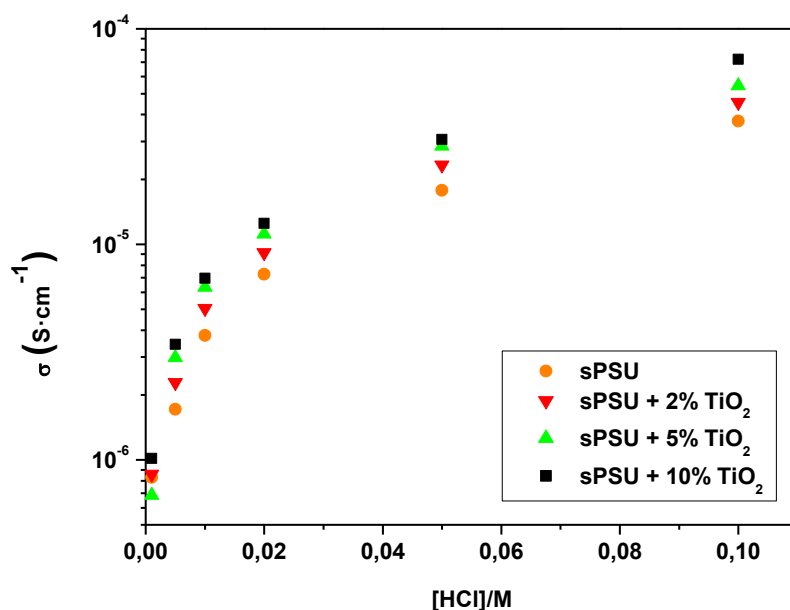


Figura 5.32: Variación de la conductividad con la concentración del electrolito para todas las membranas

Se puede comprobar cómo en todos los casos la conductividad protónica aumenta al aumentar el porcentaje de carga inorgánica añadido. Para la mayor concentración de ácido,  $[HCl] = 10^{-1} M$ , se produce un incremento de un 94% en la conductividad de la membrana con un 10% de nanohilos de  $TiO_2$  (b) respecto a la conductividad inicial de la polisulfona sulfonada, alcanzando un valor de aproximadamente  $7 \cdot 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$  (figura 5.33)

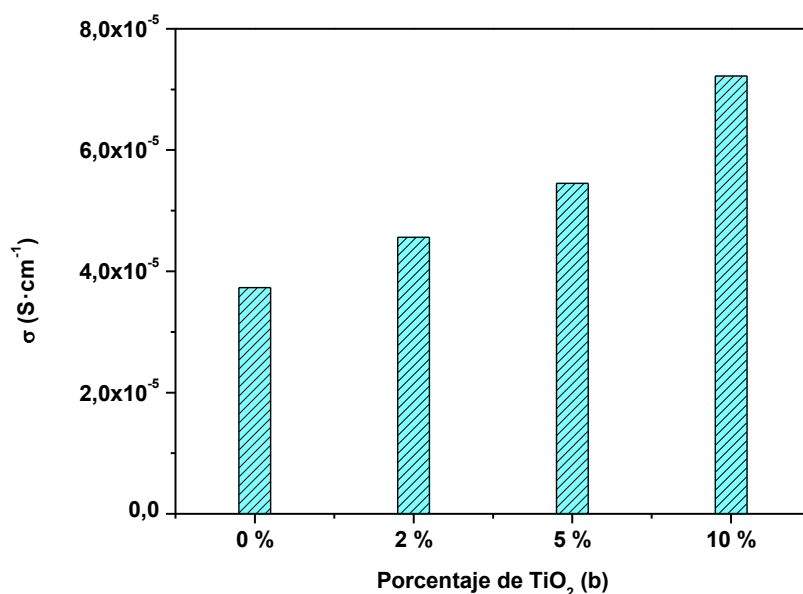


Figura 5.33: Variación de la conductividad con el porcentaje de carga para  $[HCl] = 0.1 M$

Por lo tanto se demuestra que la adición de la carga inorgánica al polímero base mejora la conductividad del mismo. La razón de este aumento de la conductividad protónica puede deberse a la creación de volumen libre en la interfaz entre la carga inorgánica y las cadenas poliméricas [58].

Como ya se ha mencionado, la conductividad protónica está favorecida por un buen estado de hidratación de la membrana. El comportamiento hidrofílico de la carga inorgánica añadida a la matriz polimérica supone un aumento de la absorción de agua de la misma, siempre que el tamaño de las partículas de  $\text{TiO}_2$  (b) sea adecuado para rellenar los poros de la membrana se mejora este comportamiento [59]. De otra forma, la cantidad de carga añadida reduciría el volumen libre de la membrana [60] y por tanto su capacidad para absorber agua.

Por otra parte, la conductividad protónica se produce a través de los grupos sulfónicos. El exceso de carga podría implicar una reducción los caminos libres entre grupos sulfónicos dificultando el mecanismo de transporte. La cantidad de carga añadida a la matriz polimérica debe estar acotada para que se siga produciendo la conductividad a través de la membrana y su adición resulte beneficiosa.

En la figura 5.34 se presentan los resultados de conductividad obtenidos para todas las membranas preparadas a diferentes temperaturas.

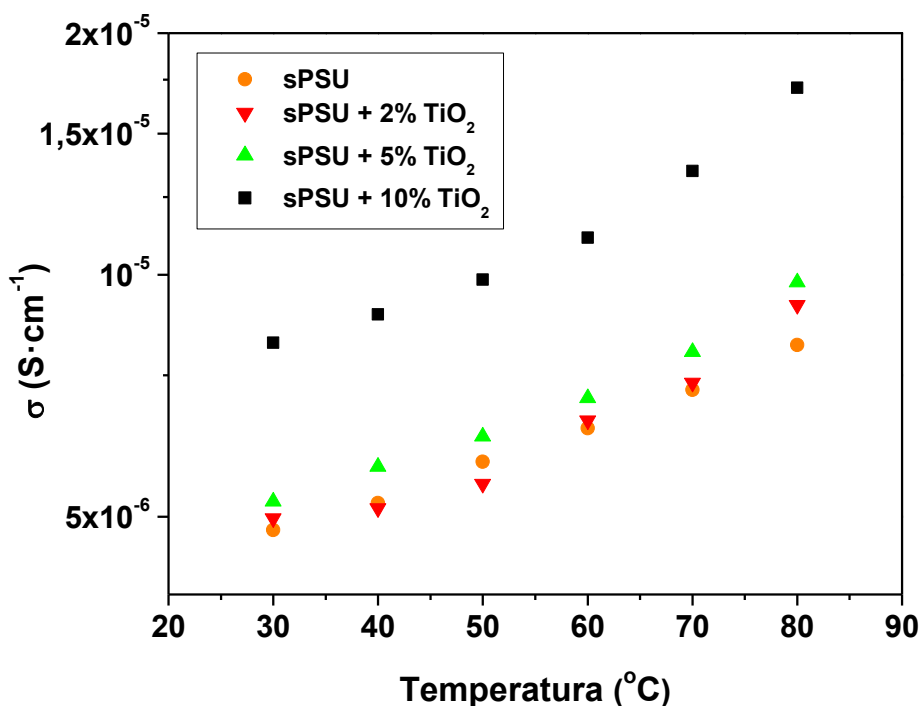


Figura 5.34: Variación de la conductividad con la temperatura para todas las membranas

Al igual que en el caso de la sPSU, los valores de conductividad aumentan al hacerlo la temperatura.

Se comprueba como la tendencia general de las membranas es a aumentar la conductividad con el aumento de carga inorgánica, que se hace más notable en la membrana más cargada. El razonamiento de este hecho es el mismo que antes, la membrana puede absorber mayor cantidad de agua mejorando así su conductividad.

Para realizar el estudio de la energía de activación correspondiente a cada membrana se han representado las gráficas  $\ln \sigma - 1000/T$  que aparecen en la figura 5.35:

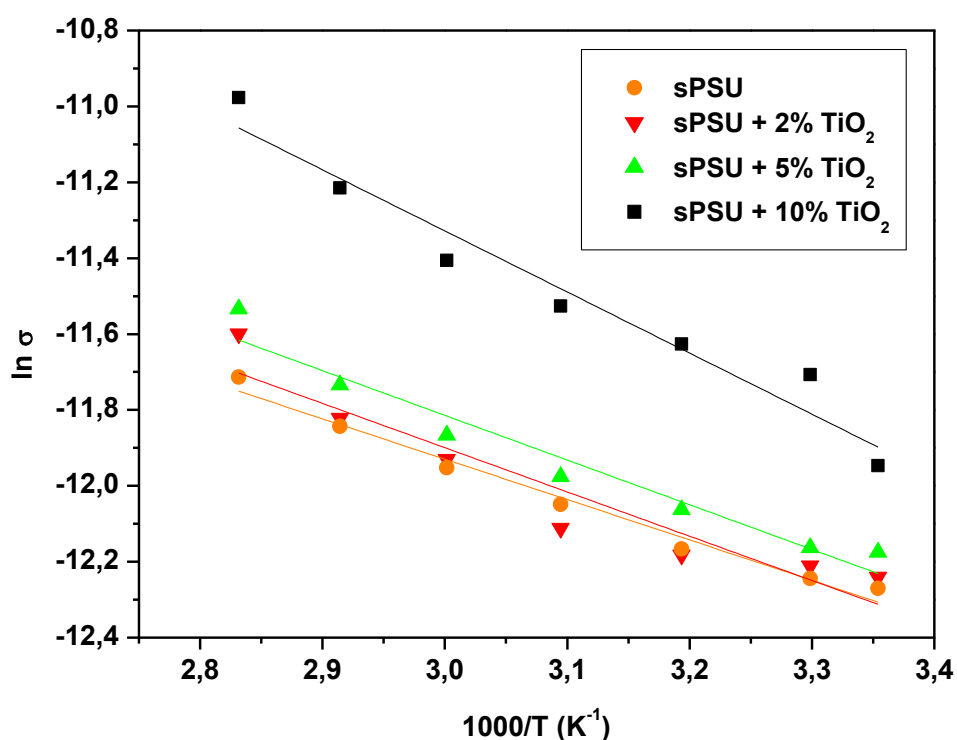


Figura 5.35: Curvas  $\ln \sigma - 1000/T$  para todas las membranas

Las gráficas se sitúan en orden creciente al aumentar la conductividad pero presentan pendientes similares, correspondientes a las energías de activación. En las membranas de sPSU con un 2% y 5% de carga, se produce una mejora en la conductividad pero no muy acusada, probablemente debido al menor porcentaje de carga. Sin embargo, la membrana más cargada aumenta notablemente la conductividad del polímero base, alcanzando valores de hasta un 109% más que los de la polisulfona sin carga.

Se ha comprobado como la adición de carga ha mejorado la conductividad de la sPSU, sobre todo para el mayor porcentaje de carga. Esto probablemente se deba a la buena distribución de los nanohilos de  $\text{TiO}_2$  (b) creando una membrana homogénea, como se ha comprobado anteriormente favoreciendo así la conductividad protónica.

Los resultados de las energías de activación se incluyen en la tabla 5.4:

Tabla 5.4: Energías de activación para todas las membranas

Membrana	Ea (kJ/mol)
sPSU	$8.84 \pm 0.52$
sPSU + 2% TiO <sub>2</sub>	$9.69 \pm 1.40$
sPSU + 5% TiO <sub>2</sub>	$9.79 \pm 0.98$
sPSU + 10% TiO <sub>2</sub>	$13.38 \pm 1.30$

Los valores de energía de activación obtenidos son similares entre sí, sobre todo para porcentajes de carga menores. Se puede observar un ligero aumento de la energía de activación al aumentar la cantidad de TiO<sub>2</sub> (b) en el polímero. En cualquier caso, ninguno de estos valores alcanza los umbrales necesarios para que se produzca el transporte por mecanismo de Grotthius, por lo que el mecanismo predominante en el transporte protónico sigue siendo el vehicular.

### 5.2.9. Curvas de polarización

Al igual que en el caso de la sPSU se han realizado las curvas de polarización en monocelda entre 50 y 85°C.

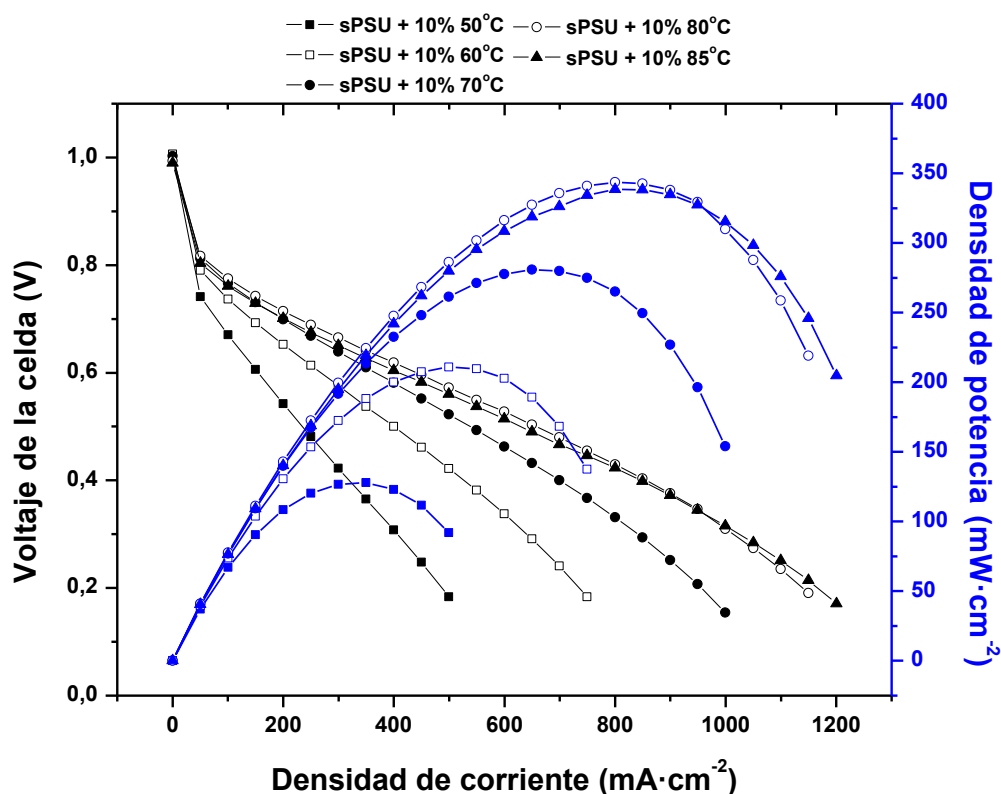


Figura 5.36: Curvas de polarización y densidad de potencia obtenidas a diferentes temperaturas para la membrana de sPSU + 10% de TiO<sub>2</sub> (b)

Las curvas siguen el mismo comportamiento que el de la sPSU, descrito previamente en el apartado 5.1.6, siendo las pérdidas de activación y por concentración (a bajas y altas densidades de corriente respectivamente) similares en todos los casos. Las pérdidas debidas a la resistencia interna de la pila (pérdidas óhmicas) también disminuyen con la temperatura debido a un aumento en la conductividad de la membrana. De la misma forma, las densidades de potencia obtenidas siguen la misma tendencia pero sus valores máximos se sitúan por debajo de los obtenidos con la sPSU.

Sin embargo, otros estudios han comprobado el comportamiento en pila de membranas híbridas de sPSU con polvo de  $\text{TiO}_2$  [35]. En este caso obtuvieron valores máximos de densidad de corriente y de potencial a  $85^\circ\text{C}$  de  $500\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  y  $240\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  respectivamente. Por lo cual se puede decir que los resultados obtenidos en este trabajo, en el que se utilizan nanohilos de  $\text{TiO}_2$  presentan una considerable mejoría en comparación con otros estudios.

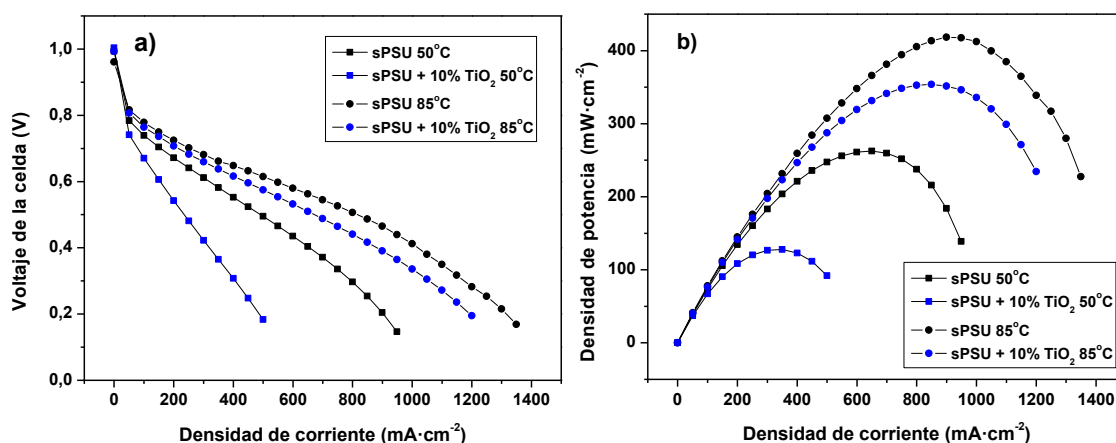


Figura 5.37: Curvas de a) polarización y b) densidad de potencia para las membranas de sPSU y sPSU con 10% de  $\text{TiO}_2$  (b) a 50 y  $85^\circ\text{C}$

En la figura 5.37 se presentan los resultados obtenidos para la sPSU y para la membrana con un 10% de carga. La adición de la carga inorgánica empeora el comportamiento en pila de la polisulfona sulfonada. Las pérdidas de activación de las dos membranas son similares excepto para la membrana cargada a  $50^\circ\text{C}$  en la que son ligeramente superiores. Las pérdidas óhmicas correspondientes a densidades de corriente intermedias son mayores en el caso de la membrana cargada a ambas temperaturas. Finalmente, las pérdidas por concentración presentan comportamientos similares en ambos casos.

A pesar de que las pérdidas que se producen en la membrana cargada son mayores que las pérdidas de la sPSU, este comportamiento se reduce al aumentar la temperatura. Este fenómeno puede deberse principalmente a dos motivos. En primer lugar, se comprobó experimentalmente cómo la membrana cargada tardó mucho tiempo en acondicionarse, es decir, en alcanzar las condiciones de humedad necesarias para su correcto funcionamiento.

Esto se ve reflejado en el peor comportamiento de las curvas a temperaturas inferiores, mejorando con la realización de varios ciclos que aseguraran la correcta humidificación de la membrana. Por otra parte, se vio en el apartado 5.1.6 cómo a partir de 80 °C la membrana de sPSU presentaba peor comportamiento posiblemente relacionado con la deshidratación de los grupos sulfónicos. Sin embargo, la membrana cargada con TiO<sub>2</sub> (b) sigue mejorando su comportamiento a estas temperaturas, de forma, las diferencias con la sPSU no son tan significativas a partir de 80 °C. Esto puede relacionarse con la mejora la estabilidad térmica de la sPSU al añadir TiO<sub>2</sub> (b) ya estudiada anteriormente.

En la tabla 5.5 se incluyen los valores de densidad de corriente y voltaje a la máxima densidad de potencia a 85 °C:

**Tabla 5.5: Valores de densidad de corriente y voltaje a la densidad de potencia máxima a 85 °C**

Membrana	Densidad de corriente (mA·cm <sup>-2</sup> )	Voltaje (V)	Densidad de potencia (mW·cm <sup>-2</sup> )
sPSU	899.49	0.47	418.31
sPSU + 10% TiO <sub>2</sub>	849.55	0.42	353.90

Finalmente, aunque las pérdidas que se producen en la membrana cargada son mayores que las de la sPSU su rendimiento en pila es mucho mejor. Con la membrana de sPSU sólo pudieron realizarse 2 ciclos a cada temperatura. Además a 85 °C empezó a bajar el OCV debido al deterioro del polímero que implica cierto *crossover* de H<sub>2</sub>. Sin embargo, la membrana híbrida tuvo mucho mejor rendimiento, se realizaron 3 ciclos por cada temperatura y un acondicionamiento muy largo para intentar alcanzar las condiciones de humedad necesarias en la membrana. El OCV en este caso permaneció constante durante todas las medidas y en valores elevados, indicando la ausencia de *crossover* de H<sub>2</sub>. Al no haber disminución del OCV se terminó el ensayo al registrar la última temperatura pero la membrana no había sufrido ningún deterioro, pudiendo soportar más ciclos de temperatura.

Por todo ello, en las condiciones de hidratación adecuadas y a temperaturas elevadas la membrana híbrida puede alcanzar un comportamiento similar a la polisulfona sulfonada, siendo también su rendimiento mejor debido al aumento de la estabilidad térmica, y por ello una mayor vida útil.

## 6. PRESUPUESTO

Se realizó el presupuesto de este proyecto de investigación teniendo en cuenta el coste los materiales y técnicas de caracterización empleadas. Todo ello se detalla en la tabla 6.1:

Tabla 6.1: Presupuesto del proyecto

Materiales					
Código	Unidades	Descripción	Medición	Precio Unitario	Precio total
1.1	1	Envase de <b>polisulfona</b> Udel de 250 g	Ud.	178.50 €	178.50 €
1.2	1	Envase de 250ml de <b>N,N-dimetilacetamida</b>	Ud.	93.70 €	93.70 €
1.3	1	Envase de 1l de <b>1,2-dicloroetano</b>	Ud.	86.00 €	86.00 €
1.4	1	Envase de 50 ml de <b>clorosulfonato de trimetilsilano</b>	Ud.	36.00 €	36.00 €
1.5	1	Envase de 25 g de <b>hidróxido sódico</b>	Ud.	20.10 €	20.10 €
1.6	1	Envase de 1l de <b>ácido clorhídrico</b>	Ud.	25.00 €	25.00 €
1.7	1	Envase de 100 g nanopartículas de <b>TiO<sub>2</sub> – anatasa</b>	Ud.	45.00 €	45.00 €
1.8	-	Estimación del <b>material de laboratorio</b> empleado	-	-	20.00 €
<b>Total materiales</b>					<b>504.30 €</b>
Técnicas de caracterización <sup>1</sup>					
Código	Unidades	Descripción	Medición	Precio Unitario	Precio total
2.1	2	Medida de <b>curvas de polarización</b>	Muestra	400.00 €	800 €

<sup>1</sup> Los precios unitarios de todas las técnicas y materiales empleados se han obtenido a partir de diferentes fuentes [61],[62],[63] y [64].

2.2	1	Espectro obtenido por <b>resonancia magnética nuclear de líquidos</b>	Muestra	45.00 €	45.00 €
2.3	4	Medidas de <b>espectroscopía de impedancia electroquímica</b> en concentración	Muestra	40.00 €	160.00 €
2.4	4	Medidas de <b>espectroscopía de impedancia electroquímica</b> en temperatura	Muestra	300.00 €	1200 €
2.5	3	Medidas de <b>difracción de rayos X</b>	Muestra	20.00 €	60.00 €
2.6	25	Medidas <b>análisis dinamo mecánico</b>	Muestra	40.00 €	1000.00 €
2.7	6	Medidas <b>microscopio electrónico de barrido</b>	Hora	25.00 €	150.00
2.8	4	Medidas <b>análisis termogravimétrico</b>	Muestra	30.00 €	120.00
<b>Total técnicas de caracterización</b>					<b>3535.00 €</b>
<b>Total proyecto</b>					<b>4039.30 €</b>

Además se deben incluir los honorarios del ingeniero del proyecto. Para ello se tiene en cuenta como referencia el salario por hora de un ingeniero superior en proyectos de la Universidad Carlos III de Madrid, que se encuentra en 20.5 €/h. Sumando las tasas de Seguridad Social (27%) y desempleo (1.5%) se tiene un coste de hora total de 26.3425 €/hora. El proyecto se ha realizado en los últimos 8 meses. Deben excluirse días no laborables (fines de semana, vacaciones, etc.) y periodos de menor actividad debido a otras actividades académicas. Se tendría un total de 4 meses, tomando un trabajo promedio de 4 h al día:

$$\text{Coste total} = 4 \text{ meses} \cdot 30 \frac{\text{días}}{\text{mes}} \cdot 4 \frac{\text{h}}{\text{día}} \cdot 26.3425 \frac{\text{€}}{\text{h}} = 12644.40 \text{ €}$$

Este coste no está incluido en el presupuesto del trabajo al tratarse de un proyecto de investigación de tipo académico.



## 7. CONCLUSIONES

Con la realización de este trabajo se ha conseguido sintetizar una carga inorgánica y se han preparado satisfactoriamente membranas híbridas de polisulfona sulfonada. Las conclusiones principales obtenidas experimentalmente son las siguientes:

- Se ha realizado la correcta sulfonación del polímero base (PSU) obteniendo mediante resonancia magnética nuclear el grado de sulfonación esperado de 0.5.
- Los valores de resistencia mecánica y deformación a rotura demostraron una disminución de las propiedades mecánicas de la polisulfona sulfonada respecto al polímero base.
- Los valores de conductividad máximos de la sPSU obtenidos mediante espectroscopía de impedancia compleja fueron de  $3.73 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  mostrando una adecuada conductividad protónica si se comparan con las conductividades obtenidas en otros trabajos para otros grados de sulfonación.

Posteriormente se prepararon membranas híbridas sintetizando previamente nanohilos de óxido de titanio (b) mediante el método hidrotermal. Las conclusiones obtenidas fueron:

- Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido y los resultados de difracción de rayos X indicaron la correcta síntesis de la carga. Además las micrografías de las membranas mostraron la buena distribución de la carga en el polímero.
- El análisis termogravimétrico indicó una mayor estabilidad térmica sobre todo en la membrana más cargada relacionada directamente con la alta estabilidad térmica del  $\text{TiO}_2$  (b).
- Las medidas de propiedades mecánicas demostraron un comportamiento más frágil de las membranas a medida que se aumentaba su contenido en  $\text{TiO}_2$  (b). Este comportamiento se asocia con la naturaleza frágil de la carga inorgánica añadida al polímero de comportamiento dúctil. Sin embargo, esta disminución de las propiedades no comprometió su comportamiento en servicio.
- La conductividad aumentó ligeramente en las membranas del 2 y 5%, pero mostró una mejoría mayor en la membrana de 10 % de  $\text{TiO}_2$  (b). Este fenómeno está ligado con una mayor absorción de agua por parte de las membranas híbridas debido al comportamiento hidrofílico del  $\text{TiO}_2$ .
- Finalmente se estudiaron las membranas de sPSU y la membrana con mayor porcentaje de carga en el dispositivo final. Los resultados experimentales indicaron una disminución del potencial y la densidad de potencial con la adición de carga. Esto en parte puede explicarse con la dificultad que presentó la membrana híbrida para adquirir las condiciones de humedad necesarias. Sin embargo, se obtuvo un mejor rendimiento en la membrana cargada teniendo mayor tiempo de vida útil. Además la estabilidad térmica de la membrana híbrida se volvió a comprobar durante la realización de las medidas ya que la membrana no sufrió fallo mecánico incluso a altas temperaturas, al contrario que la sPSU.

En conclusión, los resultados obtenidos muestran como la adición de esta carga supone un aumento de la conductividad pero una disminución de algunas propiedades. Sin embargo, estas variaciones son menores a las registradas en estudios anteriores probablemente debido a la buena dispersión de la carga. El rendimiento en pila sí mejora considerablemente. Este es un factor interesante a tener en cuenta ya que aumentaría la vida útil de la pila, disminuyendo costes asociados al cambio del electrolito sólido.

## **8. LÍNEAS FUTURAS**

Para completar los resultados obtenidos en este trabajo fin de grado se podrían realizar ensayos de durabilidad en las membranas preparadas. De esta forma se podría determinar si la disminución de algunas propiedades supone una desventaja frente a su trabajo en condiciones de operación durante largos periodos de tiempo.

Además, se podría realizar un acondicionamiento más largo de las membranas híbridas para observar si estos cambios siguen siendo significativos. De la misma manera se podrían estudiar las membranas con menor porcentaje de carga para conocer si pueden obtenerse mejores rendimientos y propiedades similares.

Por otra parte, el grado de sulfonación obtenido en la reacción de sulfonación ha supuesto un comportamiento muy bueno en pila pudiendo alcanzar altas temperaturas, imposibles de registrar previamente con otros grados de sulfonación. Esto hace de la polisulfona con grado de sulfonación 0.5 un material interesante para el estudio de la adición de otro tipo de cargas como zeolitas o hidróxidos dobles laminares ya comentados anteriormente.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] APPICE, "Asociación Española de Pilas de Combustible." [Online]. Available: <http://www.appice.es>. [Accessed: 01-Mar-2016].
- [2] J. A. López Sastre, J. I. Díaz García, and C. Romero-Ávila García, *La Pila de Combustible*. Universidad de Valladolid, 2004.
- [3] S. Lee, J. G. Speight, and S. K. Loyalka, *Handbook of Alternative Fuel Technologies*. Taylor and Francis Group, 2007.
- [4] F. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Elsevier, 2005.
- [5] N. Sammes, *Fuel Cell Technology*. Springer, 2006.
- [6] J. I. Linares Hurtado and B. Y. Moratilla Soria, *El hidrógeno y la energía*. .
- [7] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*. Wiley, 2003.
- [8] A. Kirubakaran, S. Jain, and R. K. Nema, "A review on fuel cell technologies and power electronic interface," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 9, pp. 2430–2440, 2009.
- [9] L. Xianguo, *Principles of fuel cells*. Taylor & Francis Group, 2007.
- [10] P. Corbo, F. Migliardini, and O. Veneri, *Hydrogen fuel cells for road vehicles*. Springer, 2011.
- [11] B. Gou, W. Ki Na, and B. Diong, *Fuel Cells: Modeling, Control, and Applications*. Taylor & Francis Group, 2010.
- [12] S. K. Kamarudin, F. Achmad, and W. R. W. Daud, "Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 16, pp. 6902–6916, 2009.
- [13] B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, "Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - A review," *J. Memb. Sci.*, vol. 259, no. 1–2, pp. 10–26, 2005.
- [14] T. Higashihara, K. Matsumoto, and M. Ueda, "Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as proton exchange membranes for fuel cells," *Polymer (Guildf)*, vol. 50, no. 23, pp. 5341–5357, 2009.
- [15] M. Rikukawa and K. Sanui, "Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 25, no. 10, pp. 1463–1502, 2000.
- [16] T. a Tweddle, O. Kutowy, W. L. Thayer, and S. Sourirajan, "Polysulfone ultrafiltration membranes," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 22, no. 1977, pp. 320–326, 1983.
- [17] H. L. Huang and S. Yang, "Filtration characteristics of polysulfone membrane filters," *J. Aerosol Sci.*, vol. 37, no. 10, pp. 1198–1208, 2006.
- [18] J. D. Muzzy, "Thermoplastics-properties," in *Comprehensive Composite Materials*, 2000, pp. 57–76.
- [19] J. E. Harris, "Polysulfone," in *Marcel Dekker, Inc., Engineering Thermoplastics: Properties and Applications*, 1985, pp. 177–200.
- [20] P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinsignon, and J. Y. Sanchez, "Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): Sulfonated polysulfone associated with phosphatoantimonic acid," *J. Memb. Sci.*, vol. 185, no. 1, pp. 59–71, 2001.
- [21] A. K. Nair, P. M. Shalin, and P. E. JagadeeshBabu, "Performance enhancement of polysulfone ultrafiltration membrane using TiO<sub>2</sub> nanofibers," *Desalin. Water*

- Treat.*, vol. 3994, no. September, pp. 1–9, 2015.
- [22] M. Prasad, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "Polymer electrolyte membranes based on sulfonated polysulfone and functionalized layered silicate for direct methanol fuel cell applications," *High Perform. Polym.*, vol. 27, no. 6, pp. 714–723, 2015.
  - [23] A. M. Martos, J. Y. Sanchez, A. Varez, and B. Levenfeld, "Electrochemical and structural characterization of sulfonated polysulfone," *Polym. Test.*, vol. 45, pp. 185–193, 2015.
  - [24] S. von Kraemer, G. Lindbergh, B. Lafitte, M. Puchner, and P. Jannasch, "Substitution of Nafion with Sulfonated Polysulfone in Membrane–Electrode Assembly Components for 60–120°C PEMFC Operation," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 10, p. B1001, 2008.
  - [25] S. Siracusano, V. Baglio, F. Lufrano, P. Staiti, and A. S. Aricò, "Electrochemical characterization of a PEM water electrolyzer based on a sulfonated polysulfone membrane," *J. Memb. Sci.*, vol. 448, pp. 209–214, 2013.
  - [26] C. Iojoiu, P. Genova-Dimitrova, M. Maréchal, and J. Y. Sanchez, "Chemical and physicochemical characterizations of ionomers," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 23, pp. 4789–4801, 2006.
  - [27] D. J. Kim, M. J. Jo, and S. Y. Nam, "A review of polymer-nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 36–52, 2015.
  - [28] S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, *Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications*, vol. 35, no. 17. Elsevier Ltd, 2010.
  - [29] E. Bakangura, L. Wu, L. Ge, Z. Yang, and T. Xu, "Mixed matrix proton exchange membranes for fuel cells: state of the art and perspectives," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 57, pp. 103–152, 2015.
  - [30] A. S. Arico, P. Creti, P. L. Antonucci, and V. Antonucci, "Comparison of ethanol and methanol oxidation in a liquid-feed solid polymer electrolyte fuel cell at high temperature," *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. 1, no. 2, pp. 66–68, 1998.
  - [31] D. a. Boysen, C. R. I. Chisholm, S. M. Haile, and S. R. Narayanan, "Polymer Solid Acid Composite Membranes for Fuel-Cell Applications," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 10, p. 3610, 2000.
  - [32] T. W. Kim, M. Sahimi, and T. T. Tsotsis, "Preparation and characterization of hybrid hydrotalcite-sulfonated polyetheretherketone (SPEEK) cation-exchange membranes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 21, pp. 9504–9513, 2009.
  - [33] Z. Chen, B. Holmberg, W. Li, X. Wang, W. Deng, R. Munoz, and Y. Yan, "Nafion/zeolite nanocomposite membrane by in situ crystallization for a direct methanol fuel cell," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 24, pp. 5669–5675, 2006.
  - [34] A. Saccà, A. Carbone, E. Passalacqua, A. D'Epifanio, S. Licoccia, E. Traversa, E. Sala, F. Traini, and R. Ornelas, "Nafion-TiO<sub>2</sub> hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs)," *J. Power Sources*, vol. 152, no. 1–2, pp. 16–21, 2005.
  - [35] Y. Devrim, S. Erkan, N. Baç, and I. Eroğlu, "Preparation and characterization of sulfonated polysulfone/titanium dioxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 8, pp. 3467–3475, 2009.
  - [36] A. M. Nor, M. F. Achoi, M. H. Mamat, M. M. Zabidi, S. Abdullah, and M. R.

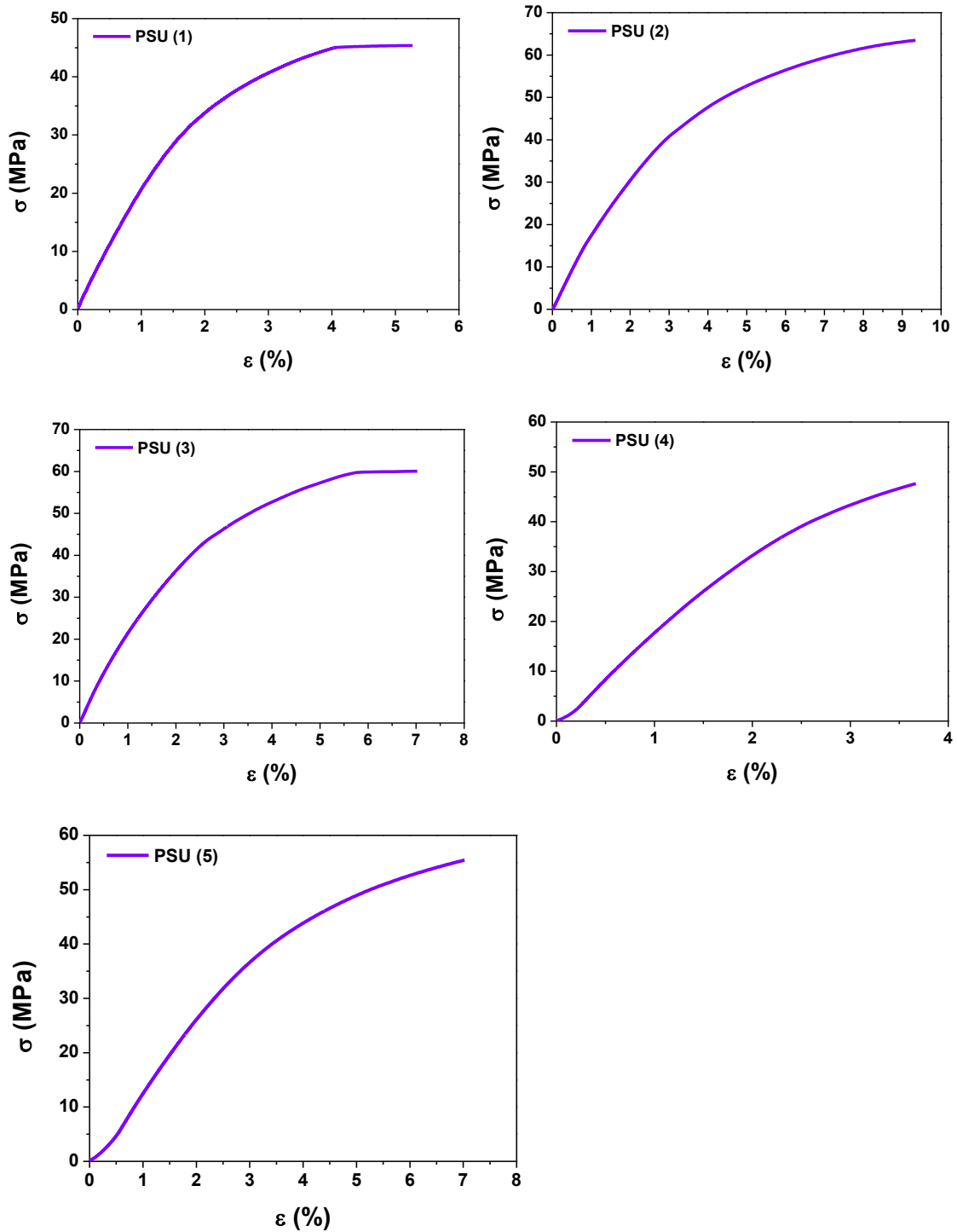
- Mahmood, "Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanowires via hydrothermal method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 6 PART 2, 2012.
- [37] K. Asagoe, Y. Suzuki, S. Ngamsinlapasathian, and S. Yoshikawa, "TiO<sub>2</sub>-Anatase Nanowire Dispersed Composite Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 61, pp. 1112–1116, 2007.
- [38] A. G. Dylla, G. Henkelman, and K. J. Stevenson, "Lithium Insertion in Nanostructured TiO<sub>2</sub> (B) Architectures," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 5, pp. 1104–1112, 2013.
- [39] L. De Chimie, "Oy," vol. 15, no. c, pp. 1129–1133, 1980.
- [40] Z. Liu, Y. G. Andreev, A. Robert Armstrong, S. Brutti, Y. Ren, and P. G. Bruce, "Nanostructured TiO<sub>2</sub>(B): the effect of size and shape on anode properties for Li-ion batteries," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 23, no. 3, pp. 235–244, 2013.
- [41] M. A. Othman, N. F. Amat, B. H. Ahmad, and J. Rajan, "Electrical Conductivity Characteristic of TiO<sub>2</sub> Nanowires From Hydrothermal Method," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 495, p. 012027, 2014.
- [42] J. Li, W. Wan, H. Zhou, J. Li, and D. Xu, "Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>(B) nanowires with ultrahigh surface area and their fast charging and discharging properties in Li-ion batteries," *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 47, no. 12, pp. 3439–41, 2011.
- [43] T. Instruments, "Dynamic Mechanical Analyzers." [Online]. Available: <http://www.tainstruments.com/products/rheology/dynamic-mechanical-analyzers/>. [Accessed: 01-May-2016].
- [44] J. Benavente, A. Caas, M. J. Ariza, A. E. Lozano, and J. De Abajo, "Electrochemical parameters of sulfonated poly(ether ether sulfone) membranes in HCl solutions determined by impedance spectroscopy and membrane potential measurements," *Solid State Ionics*, vol. 145, no. 1–4, pp. 53–60, 2001.
- [45] D. R. K. Herbert S. Chao, "Process for Preparing Sulfonated Poly(Aryl Ether) Resins," *United States Pat.*, no. 4625000, 1986.
- [46] D. R. Tobergte and S. Curtis, "Polysulfone/Sulfonated-Polysulfone/TiO<sub>2</sub> composite membranes for Fuel Cell Application," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.
- [47] M. Herrero, A. M. Martos, A. Varez, J. C. Galván, and B. Levenfeld, "Synthesis and characterization of polysulfone/layered double hydroxides nanocomposite membranes for fuel cell application," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 8, pp. 4016–4022, 2014.
- [48] X.-Z. Yuan, C. Song, H. Wang, and J. Zhang, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*. Springer, 2010.
- [49] J. Qiao, T. Hamaya, and T. Okada, "Chemically Modified Poly(vinyl alcohol)-Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) as a Novel Proton-Conducting Fuel Cell Membrane," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 9, pp. 2413–2421, 2005.
- [50] Y. Li, Q. T. Nguyen, P. Schaetzel, C. Lixon-Buquet, L. Colasse, V. Ratieuville, and S. Marais, "Proton exchange membranes from sulfonated polyetheretherketone and sulfonated polyethersulfone-cardo blends: Conductivity, water sorption and permeation properties," *Electrochim. Acta*, vol. 111, pp. 419–433, 2013.
- [51] C. W. Lin, Y. F. Huang, and A. M. Kannan, "Cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(styrene sulfonic acid-co-maleic anhydride)-based semi-interpenetrating

- network as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 340–347, 2007.
- [52] C. Del Río, E. Morales, and P. G. Escribano, "Nafion/sPOSS hybrid membranes for PEMFC. Single cell performance and electrochemical characterization at different humidity conditions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 10, pp. 5326–5337, 2014.
- [53] R. Yoshida, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, "Syntheses of TiO<sub>2</sub>(B) nanowires and TiO<sub>2</sub> anatase nanowires by hydrothermal and post-heat treatments," *J. Solid State Chem.*, vol. 178, no. 7, pp. 2179–2185, 2005.
- [54] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, and P. G. Bruce, "TiO<sub>2</sub>-B nanowires as negative electrodes for rechargeable lithium batteries," *J. Power Sources*, vol. 146, no. 1–2, pp. 501–506, 2005.
- [55] M. J. Martínez-Morlanes, A. M. Martos, A. Várez, and B. Levenfeld, "Synthesis and characterization of novel hybrid polysulfone/silica membranes doped with phosphomolybdic acid for fuel cell applications," *J. Memb. Sci.*, vol. 492, pp. 371–379, 2015.
- [56] J. F. Li, Z. L. Xu, H. Yang, L. Y. Yu, and M. Liu, "Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 9, pp. 4725–4732, 2009.
- [57] P. L. Shao, K. A. Mauritz, and R. B. Moore, "Perfluorosulfonate ionomer/ SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposites via polymer-in situ sol-gel chemistry: sequential alkoxide procedure," *Journal of Polymer Science; Part B: Polymer Physics*, vol. 34, pp. 873–882, 1996.
- [58] C. C. Yang, "Synthesis and characterization of the cross-linked PVA/TiO<sub>2</sub> composite polymer membrane for alkaline DMFC," *J. Memb. Sci.*, vol. 288, no. 1–2, pp. 51–60, 2007.
- [59] T. Jian-hua, G. Peng-fei, Z. Zhi-yuan, L. Wen-hui, and S. Zhong-qiang, "Preparation and performance evaluation of a Nafion-TiO<sub>2</sub> composite membrane for PEMFCs," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 20, pp. 5686–5690, 2008.
- [60] P. Kalappa and J.-H. Lee, "Proton conducting membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone)/TiO<sub>2</sub> nanocomposites for a direct methanol fuel cells," *Polym. Int.*, vol. 57, no. April, pp. 371–375, 2007.
- [61] CSIC, "Servicio de caracterización." [Online]. Available: <http://www2.ictp.csic.es/serv/Tarifas.html>.
- [62] URJC, "Tarifas laboratorio integrado de caracterización de materiales." [Online]. Available: <https://www.urjc.es/actualidad/noticias/736-laboratorio-integrado-de-caracterizacion-de-materiales-licam>.
- [63] U. de Sevilla, "Servicios del SGI laboratorio de rayos X." [Online]. Available: <https://investigacion.us.es/scisi/sgi/servicios/area-de-rayosx/tarifas>.
- [64] Sigma-Aldrich, "Aldrich Chemistry Products." [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemical-synthesis/chemical-synthesis-catalog.html>.

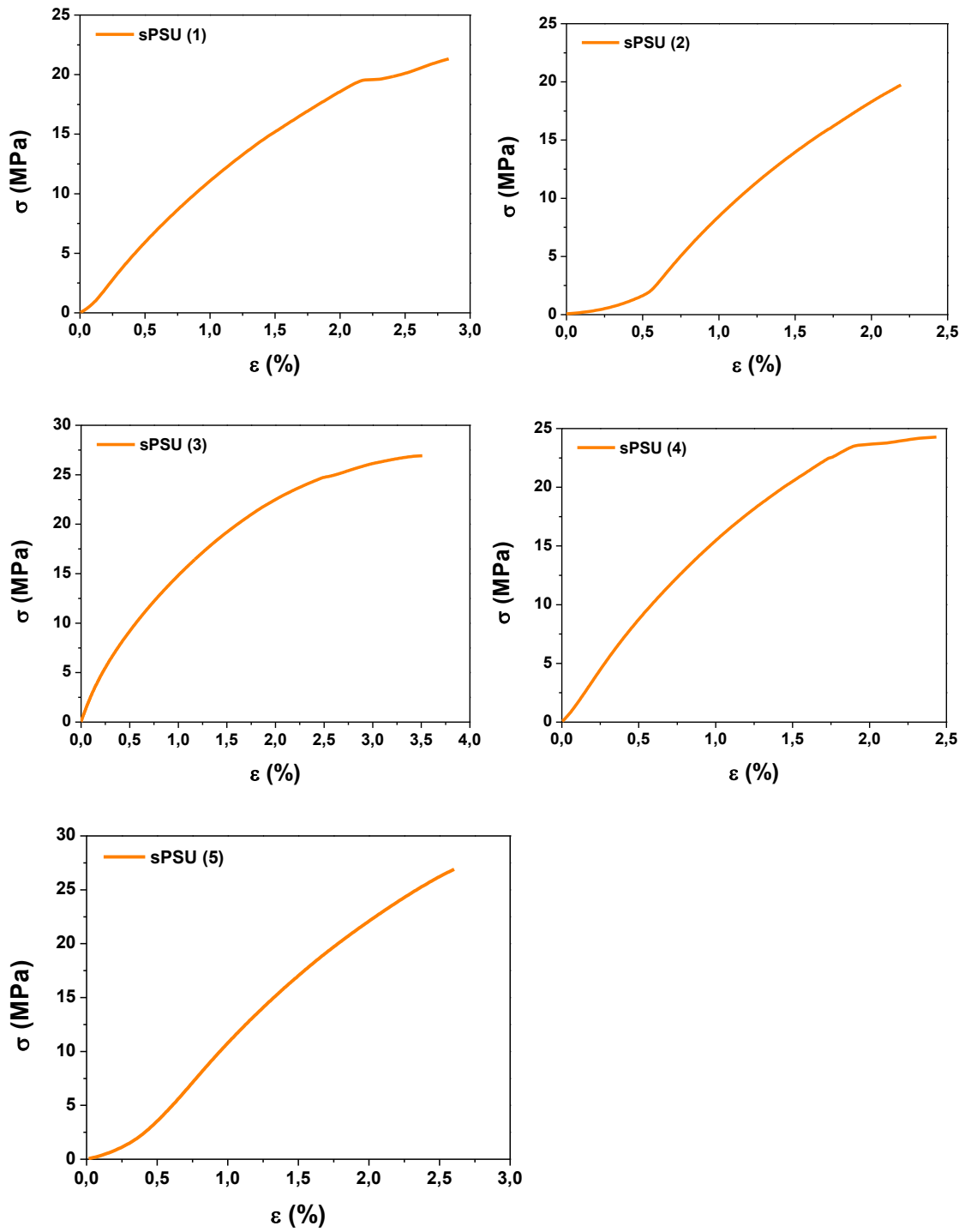
## 10. ANEXO

### 10.1. Curvas $\sigma - \epsilon$ obtenidas para todas las probetas

#### a) PSU

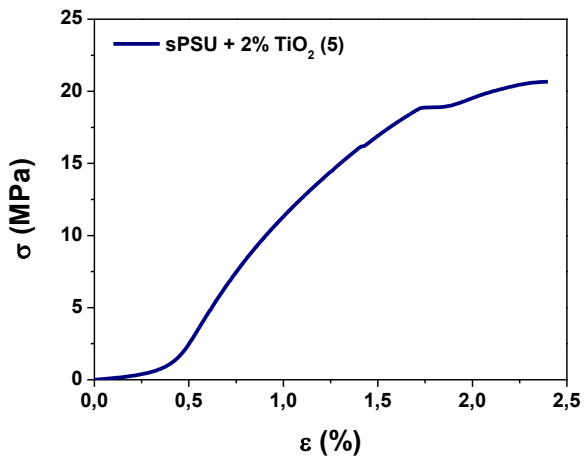
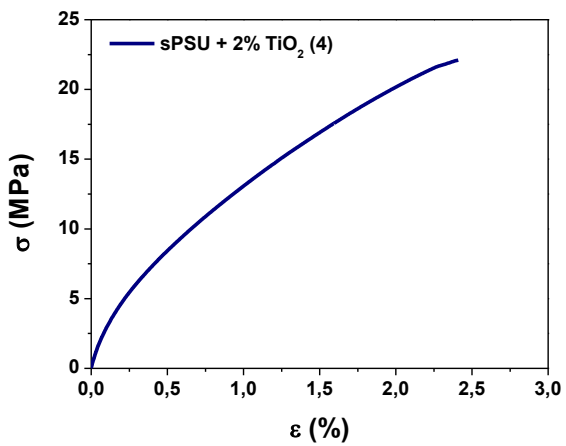
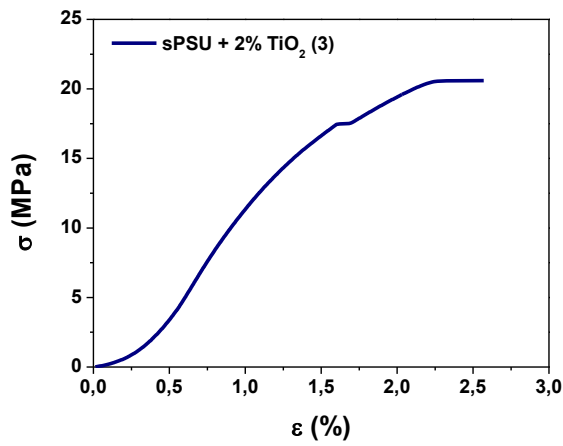
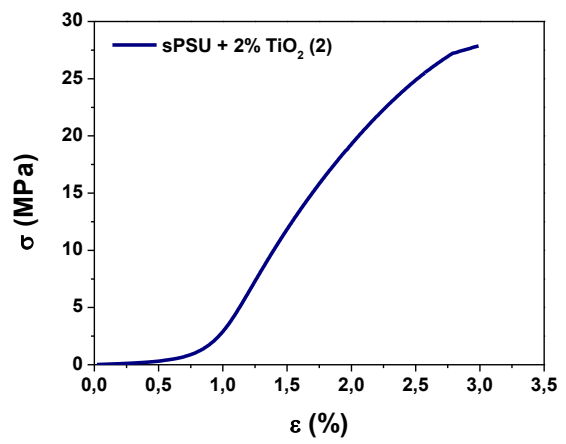
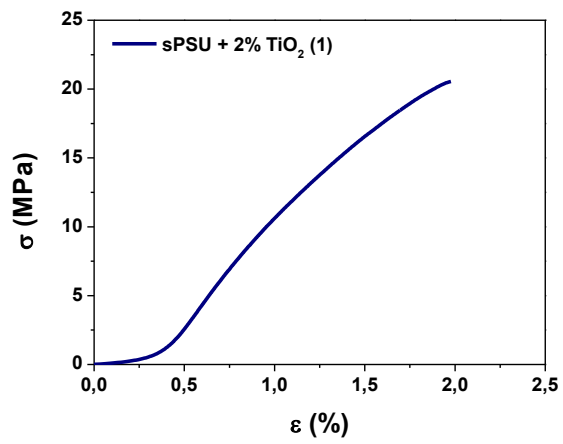


## b) sPSU

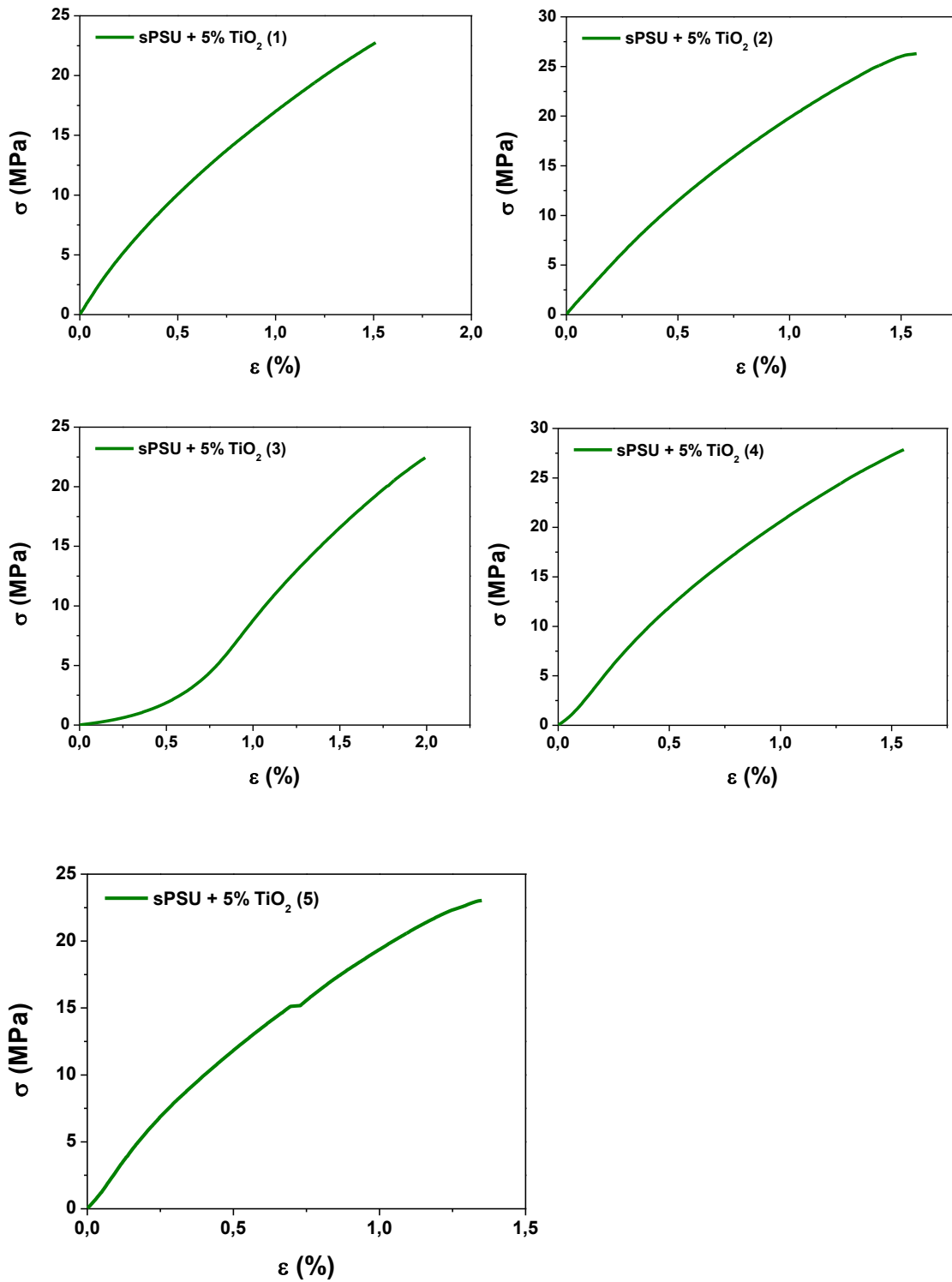




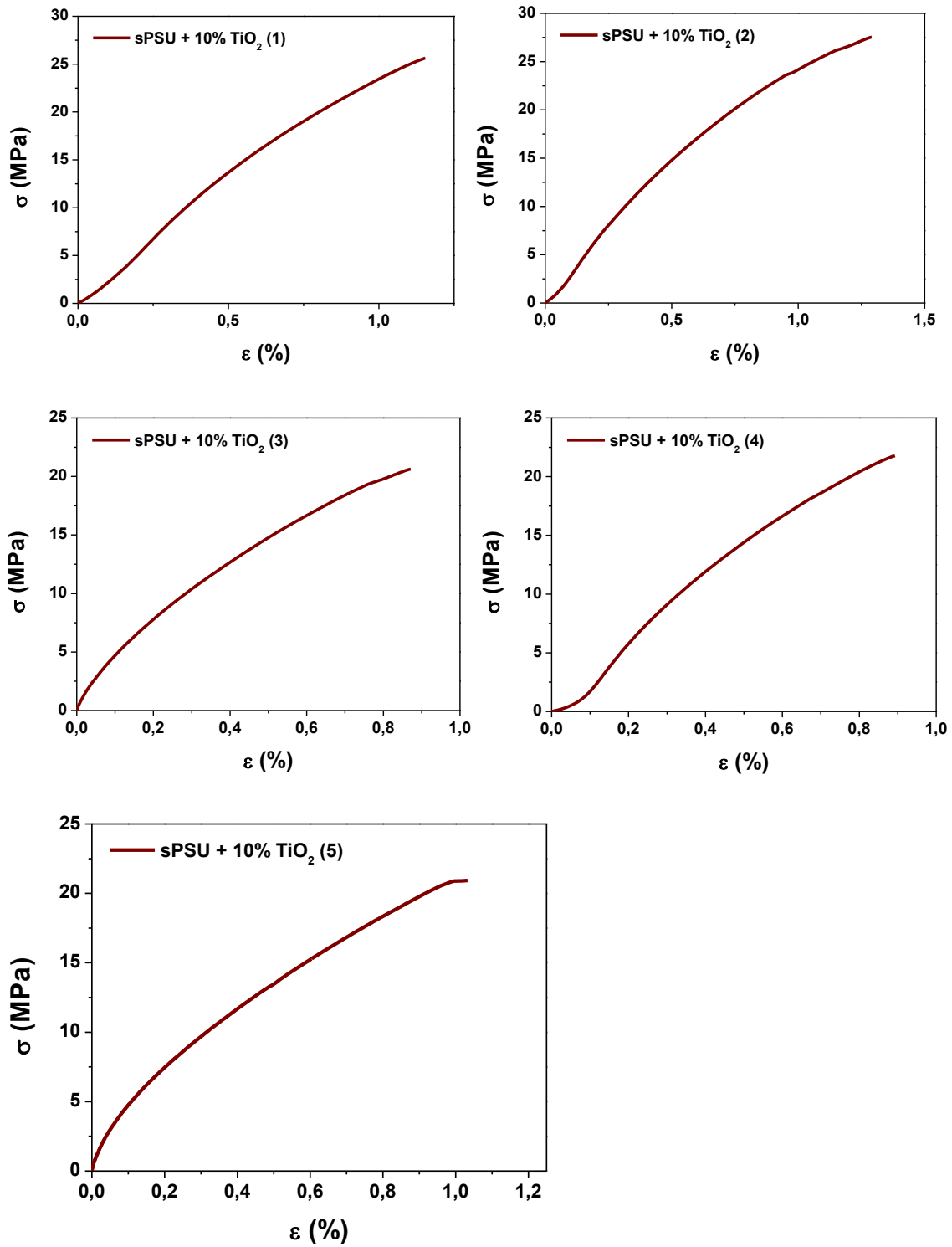
c) sPSU + 2% TiO<sub>2</sub> (b)



d) sPSU + 5% TiO<sub>2</sub> (b)



e) sPSU + 10% TiO<sub>2</sub> (b)



## 10.2. Valores de conductividad

### a) Concentración

Conductividad ( $S \cdot cm^{-1}$ )				
[HCl]	sPSU	sPSU + 2% $TiO_2$	sPSU + 5% $TiO_2$	sPSU + 10% $TiO_2$
0.001M	$8.30 \cdot 10^{-7}$	$8.57 \cdot 10^{-7}$	$6.86 \cdot 10^{-7}$	$1.02 \cdot 10^{-6}$
0.005M	$1.72 \cdot 10^{-6}$	$2.28 \cdot 10^{-6}$	$2.99 \cdot 10^{-6}$	$3.43 \cdot 10^{-6}$
0.01M	$3.78 \cdot 10^{-6}$	$5.04 \cdot 10^{-6}$	$6.33 \cdot 10^{-6}$	$6.97 \cdot 10^{-6}$
0.02M	$7.27 \cdot 10^{-6}$	$9.15 \cdot 10^{-6}$	$1.12 \cdot 10^{-5}$	$1.25 \cdot 10^{-5}$
0.05M	$1.78 \cdot 10^{-5}$	$2.33 \cdot 10^{-5}$	$2.86 \cdot 10^{-5}$	$3.07 \cdot 10^{-5}$
0.1M	$3.73 \cdot 10^{-5}$	$4.56 \cdot 10^{-5}$	$5.45 \cdot 10^{-5}$	$7.22 \cdot 10^{-5}$

### b) Temperatura

Conductividad ( $S \cdot cm^{-1}$ )				
Temperatura ( $^{\circ}C$ )	sPSU	sPSU + 2% $TiO_2$	sPSU + 5% $TiO_2$	sPSU + 10% $TiO_2$
25	$4.69 \cdot 10^{-6}$	$4.83 \cdot 10^{-6}$	$5.16 \cdot 10^{-6}$	$6.48 \cdot 10^{-6}$
30	$4.81 \cdot 10^{-6}$	$4.97 \cdot 10^{-6}$	$5.22 \cdot 10^{-6}$	$8.24 \cdot 10^{-6}$
40	$5.20 \cdot 10^{-6}$	$5.12 \cdot 10^{-6}$	$5.77 \cdot 10^{-6}$	$8.93 \cdot 10^{-6}$
50	$5.85 \cdot 10^{-6}$	$5.49 \cdot 10^{-6}$	$6.29 \cdot 10^{-6}$	$9.86 \cdot 10^{-6}$
60	$6.44 \cdot 10^{-6}$	$6.59 \cdot 10^{-6}$	$7.02 \cdot 10^{-6}$	$1.11 \cdot 10^{-5}$
70	$7.19 \cdot 10^{-6}$	$7.34 \cdot 10^{-6}$	$8.02 \cdot 10^{-6}$	$1.35 \cdot 10^{-5}$
80	$8.18 \cdot 10^{-6}$	$9.17 \cdot 10^{-6}$	$9.79 \cdot 10^{-6}$	$1.71 \cdot 10^{-5}$